



**Jorge Miguel Carneiro  
Ribeiro**      **Desenvolvimento de um procedimento experimental  
de ensaio laboratorial para a produção de amostras  
de biomassa torrificada**





**Jorge Miguel Carneiro  
Ribeiro**

**Desenvolvimento de um procedimento experimental  
de ensaio laboratorial para a produção de amostras  
de biomassa torrificada**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Sistema Energéticos Sustentáveis realizada sob a orientação científica de Leonel Jorge Ribeiro Nunes, Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Economia, Gestão, Engenharia Industrial e Turismo da Universidade de Aveiro e de João Carlos de Oliveira Matias, Professor Catedrático do Departamento de Economia, Gestão, Engenharia Industrial e Turismo da Universidade de Aveiro.



***“It always seems impossible until it is done”***

***- Nelson Mandela***



o júri

presidente

**Prof. Doutor Luis António da Cruz Tarelho**

Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor Leonel Jogre Ribeiro Nunes**

Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Economia, Gestão, Engenharia Industrial e Turismo da Universidade de Aveiro  
(Orientador)

**Prof. Doutor João Paulo da Silva Catalão**

Professor Associado com Agregação da Universidade do Porto  
(Arguente)





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus pais, por me apoiarem em todas as decisões que tomei ao longo da vida, e no percurso académico, por me ajudarem sempre que precisei e por me mostrarem amor, incondicionalmente. Por todos os sacrifícios que fizeram para que eu pudesse ter uma educação adequada, por me ensinarem que as pessoas que se esforçam têm resultados e por me incentivarem sempre a fazer o melhor que posso com o que me é dado.

Quero agradecer também aos Professores Leonel Nunes e João Matias pela oportunidade que me deram com este projeto, e pelo apoio que me foi dado ao longo do seu desenvolvimento.

O meu agradecimento também à YGE por disponibilizar todo o material necessário ao desenvolvimento deste estudo, com especial agradecimento ao André Oliveira pelo seu apoio e pela orientação dada ao longo do mesmo, sempre com disponibilidade para ajudar.

À minha família e amigos de Vila Real por me acompanharem ao longo deste percurso, e me apoiarem sempre que necessário.

Quero também agradecer a todos os colegas, que se tornaram amigos que encontrei ao longo do percurso académico, que o tornou um pouco mais fácil e repleto de memórias.

Um agradecimento muito especial à minha irmã mais nova, Inês, por me fazer crescer, pelo carinho e amor com que me recebe sempre que a vejo. Como irmão mais velho, espero, apesar da distância, ser motivo de orgulho e um exemplo para ela.

Quero também agradecer, a minha namorada, Ana João, pelo amor incondicional, amizade e apoio neste percurso final.

Para terminar, quero também agradecer à Universidade de Aveiro por tornarem o meu percurso académico mais enriquecedor.



**palavras-chave**

Torrefação, biomassa, caracterização, energias renováveis.

**resumo**

A crescente busca por fontes alternativas de energia não se deve apenas à escassez atual de fontes de energia não renováveis, mas também por causa de seus impactos ambientais negativos. Assim sendo, chama-se a atenção para o uso da biomassa como fonte de energia renovável.

A torrefação é um processo térmico que visa a melhorar as propriedades da biomassa através da sua decomposição térmica em temperaturas entre 200°C e 300°C. O processo de torrefação é definido por vários parâmetros, que têm impactos na qualidade final da biomassa torrificada. Como tal, existe um aumento de estudos que envolvem esta temática, de modo a melhorar a produção da biomassa e a sua utilização com fonte de energia renovável, reduzindo ao mesmo tempo os custos deste processo.

No presente trabalho foi então desenvolvido um protocolo para um procedimento de ensaio laboratorial para produção de amostras de biomassa torrificada de baixo custo. Estas amostras foram analisadas de modo a comprovar a sua veracidade.

Os resultados obtidos vão de encontro com a literatura atual, comprovando também a melhoria das propriedades da biomassa.

Como perspetivas futuras este trabalho pode servir de plataforma para o desenvolvimento de outras tecnologias, como por exemplo a produção de hidrogénio a partir de biomassa torrificada.



**keywords**

Torrefaction, biomass, characterization, renewable energy

**abstract**

The growing search for alternative sources of energy is not only due to the current scarcity of non-renewable energy sources, but also because of their negative environmental impacts. Thus, attention is drawn to the use of biomass as a source of renewable energy.

Torrefaction is a thermal process that aims to improve the biomass properties through its thermal decomposition at temperatures between 200 ° C and 300 ° C. The torrefaction process is defined by several parameters, which have impacts on the final quality of the torrefied biomass.

Therefore, there is an increase in studies that involve this theme, in order to improve the production of biomass and its use with renewable energy source, while reducing the costs of this process.

In this work, a protocol was developed for a laboratory test procedure to produce samples of low cost torrefied biomass. The samples were analyzed in order to prove the veracity of the developed protocol.

The results obtained are in agreement with the current literature, also confirming the improvement of biomass properties. This work can serve as a platform for the development of other technologies, such as the production of hydrogen from the torrefaction of biomass.



## Índice

Índice de figuras .....	xvii
Índice de tabelas.....	xviii
Abreviaturas .....	xix
Capítulo 1: Introdução.....	3
1.1. Enquadramento .....	3
1.2. Problema .....	4
1.3. Objetivos.....	5
1.4. Motivação .....	5
1.5. Metodologia .....	6
1.6. Estrutura de trabalho.....	7
Capítulo 2: Processo de Torrefação.....	11
2. Torrefação.....	11
2.1. Processo de torrefação.....	12
2.2. Parâmetros que influenciam a torrefação.....	14
2.2.1. Temperatura de reação e tempo de residência.....	14
2.2.2. Taxa de aquecimento .....	15
2.2.3. Composição da atmosfera.....	15
2.2.4. Controlo da instabilidade do processo de torrefação .....	16
2.2.5. Tipo de reator .....	16
i) Reator de torrefação de leito fixo .....	17
ii) Reator de micro-ondas .....	17
ii) Reator de tambor rotativo .....	17
iv) Reator de torrefação de leito fluidizado .....	17
2.3. Biomassa torrificada .....	18
2.3.1. Propriedades da biomassa torrificada.....	18
2.3.1.1. Teor de humidade .....	18
2.3.1.2. Densidade energética e densidade a mássica.....	18
2.3.1.3. Resistência à moagem (“grindability”).....	19
2.3.1.4. Distribuição do tamanho de partícula, esfericidade e área superficial específica.....	19
2.3.1.6. Poder calorífico .....	20
2.3.1.7. Teor de voláteis, carbono fixo, cinzas.....	20
2.4. Análise económica e ambiental .....	20
2.6. Investigação efetuada sobre a torrefação .....	21
2.5. Perspetivas de desenvolvimento .....	23
Capítulo 3: Materiais e métodos .....	27
3.1. YGE – Yser Green Energy, S.A .....	27
3.2. Materiais .....	27
3.3. Processo de Torrefação.....	28
3.3.1. Seleção e preparação de amostras .....	28
3.3.2. Equipamento de torrefação.....	29
3.3.3. Definição dos parâmetros de torrefação .....	31
3.4. Caracterização das amostras .....	32
3.4.1. Teor de humidade .....	32
3.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	33

3.4.3. Análise elementar de Carbono, Hidrogénio e Nitrogénio (CHN) .....	34
3.4.4. Poder calorífico.....	35
3.4.5. Rendimento mássico e energético, densidade energética .....	36
Capítulo 4: Resultados e Discussão .....	39
4.1. Intensidade de torrefação .....	39
4.2. Caracterização de amostras .....	40
4.2.1. Teor de Humidade .....	41
4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	42
4.2.3. Análise Elementar .....	47
4.2.4. Poder calorífico.....	49
4.2.5. Rendimento Mássico e Energético, Densidade Energética.....	49
Capítulo 5: Conclusões e trabalho futuro .....	55
Referencias .....	57
Anexos.....	61



## Índice de figuras

Figura 1. Metodologia utilizada para o desenvolvimento do projeto.....	7
Figura 2. Diagrama de van Krevelen (adaptado de Nunes et al., 2018).....	11
Figura 3. Representação gráfica das etapas de torrefação (adaptado de P. Bergman et al., 2005 ão .....	13
Figura 4. Ano de publicação de todas as publicações sobre torrefação de biomassa, adaptado de Ribeiro et al. (2018).....	22
Figura 5. Numero de publicações sobre torrefação de biomassa por base de dados, adaptado de Ribeiro et at. (2018). .....	22
Figura 6. Estufa de ventilação externa, modelo Venticell. ....	28
Figura 7. Demonstração fotográfica de montagem de amostras, com estilha seca envolvida em papel de alumínio para posterior torrefação. ....	29
Figura 8. Mufla cerâmica, modelo Barracha K-3.....	30
Figura 9. Analisador de teor de humidade, modelo Radwag Mac 210. ....	32
Figura 10. Analisador termogravimétrico, modelo Eltra Thermostep.....	33
Figura 11. Analisador elementar de carbono, hidrogénio e azoto, modelo LECO CHN626. ....	34
Figura 12. Série 1 de ensaios de torrefação: a) T1 - 18°C a 250 (15 minutos) - 250°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (60 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos); b) T2 - 18°C a 250 (30 minutos) - 250°C a 285°C (90 minutos) – 285°C (90 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos). ....	39
Figura 13. Série 2 de ensaios de torrefação: d) T4 - 18°C a 250 (60 minutos) - 250°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (60 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos); e) T5 - 18°C a 250 (60 minutos) - 250°C a 285°C (90 minutos) – 285°C (90 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos). ....	39
Figura 14. Série 3 de ensaios de torrefação: g) T7 - 18°C a 200 (60 minutos) - 200°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (10 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos); h) T8 - 18°C a 200 (60 minutos) - 200°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (20 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos). ....	40
Figura 15. Gráfico representativo do teor e humidade das amostras de estilha verde, seca e torrificada (série 1 – T1, T2, T3; série 2 – T4, T5, T6; série 3 – T7; T8, T9), tendo como controlo a estilha verde. ....	42
Figura 16. Resultados de análise termogravimétrica de carbono fixo e teor de voláteis da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 1 (T1, T2, T3).....	43
Figura 17. Resultados da análise termogravimétrica do teor de cinzas da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 1 (T1, T2, T3). ....	43
Figura 18. Resultados de análise termogravimétrica de carbono fixo e teor de voláteis da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 2 (T4, T4, T5).....	44
Figura 19. Resultados da análise termogravimétrica do teor de cinzas da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 2 (T4, T5, T6). ....	45
Figura 20. Resultados de análise termogravimétrica de carbono fixo e teor de voláteis da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 3 (T7, T8, T9).....	46

Figura 21. Resultados da análise termogravimétrica do teor de cinzas da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 3 (T7, T8, T9). .....	46
Figura 22. Representação gráfica de diagrama de Van Krevelen para as amostras de estilha verde, seca e amostras de torrefação série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9).....	48
Figura 23. Gráfico representativo do rendimento mássico obtido para estilha seca e amostras de torrefação a série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9), tendo como controlo a amostra seca. ....	50
Figura 24. Gráfico representante da densidade energética obtido para estilha seca, série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9), tendo como controlo a amostra seca. ....	51
Figura 25. Representação gráfica do rendimento energético obtido para estilha seca, série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9), tendo como controlo a amostra seca. ....	52

## Índice de tabelas

Tabela 1. Descrição das fases de torrefação (adaptado de P.C. a Bergman et al., 2005). ....	13
Tabela 2. Correspondência dos 4 patamares programáveis com as diferentes fases de torrefação, em função da temperatura e do tempo de residência. ....	30
Tabela 3. Primeira série de ensaios de torrefação. ....	31
Tabela 4. Segunda série de ensaios de torrefação. ....	31
Tabela 5. Terceira série de ensaios de torrefação.....	31
Tabela 6. Resultados obtidos de teor de humidade, análise termogravimétrica e análise elementar, para as amostras analisadas: estilha verde, seca, amostras de torrefação série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6), série 3 (T7, T8, T9). ....	41
Tabela 7. Resultados obtidos para o poder calorífico das Séries 1, 2 e 3. ....	49

## **Abreviaturas**

ASE - Área superficial específica

C- Carbono

CF - Carbono fixo

CF (%) - Teor de carbono fixo [% (m/m)]

CHN - Análise elementar de carbono, hidrogénio e azoto

CO - Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> - Dióxido de carbono

DE - Densidade energética

GEE - Gases com efeito de estufa

H -Hidrogénio

H/C - Rácio de hidrogénio e carbono

H<sub>2</sub>O - vapor de água

N - Azoto

N<sub>2</sub> - azoto

O - Oxigénio

O/C - Rácio de oxigénio e carbono

PC - Poder calorífico

PCI - Poder calorífico inferior [MJ/kg]

PCS - Poder calorífico superior [MJ/kg]

RE - Rendimento energético

RM - Rendimento mássico

SO<sub>2</sub> - Dióxido de azoto

TDT - Temperatura de decomposição térmica

TGA - Análise termogravimétrica

V (%) - Teor de voláteis [% (m/m)]

w(C) - Teor de carbono [% (m/m)]

w(H) - Teor de hidrogénio [% (m/m)]

w(N) - teor de azoto [% (m/m)]

w(O) - Teor de oxigénio [% (m/m)]

w(Z) - Teor de cinzas [% (m/m)]



# **Capítulo 1**

---



# **Capítulo 1: Introdução**

## **1.1. Enquadramento**

Atualmente, os combustíveis fósseis tais como o petróleo, gás natural e carvão, representam as fontes de energia primárias existentes no planeta. Contudo, prevê-se a escassez destas fontes de energia dentro dos próximos 50 anos (Saidur, Abdelaziz, Demirbas, Hossain, & Mekhilef, 2011). apesar de alguns autores, tais como Matias & Devezas (2007) defenderem que nunca será a escassez de combustíveis fósseis que conduzirá à sua substituição por fontes de energia alternativa, mas sim um novo paradigma, tecnológico, ambiental e social, ou seja, à parte da eventual escassez, os combustíveis fósseis acarretam também inúmeros impactos negativos para o ambiente, já no sentido do defendido pelos autores (Matias & Devezas, 2007). Deste modo, é imperativa a redução das emissões de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), um dos principais gases responsáveis pelo efeito de estufa (GEE), através da utilização de fontes de energia renováveis que ajudem na redução da emissão deste gás em cerca de 80% (Saidur et al., 2011).

A biomassa é considerada uma das fontes de energia renováveis mais antiga, e a sua energia (ou bioenergia) tem vindo a tornar-se cada vez mais promissora devido ao conjunto de características que possui, que lhe permitem substituir os combustíveis fósseis, reduzindo assim a emissão de GEE's (W. Chen, Peng, & Bi, 2015).

Os constituintes da biomassa incluem a celulose, hemicelulose e lenhina – os principais constituintes, e outros compostos orgânicos e inorgânicos (minerais). As percentagens mássicas dos três principais componentes da biomassa dependem da sua origem (Lu, Lee, Chen, Liu, & Lin, 2012). Devido às suas diferentes estruturas, a celulose, a hemicelulose e a lenhina possuem diferentes comportamentos durante a decomposição termal. No geral, a temperatura de decomposição térmica (TDT) da hemicelulose é a menor, situando-se numa gama entre os 220 e os 315°C. Já a celulose decompõe-se a temperaturas entre os 315 e os 400°C. A lignina possui um tipo de decomposição muito mais gradual em que a sua TDT varia entre os 160 e os 900°C (Lu et al., 2012). Esta fonte de energia pode ser transformada diretamente em energia ou numa outra fonte secundária, através de uma série de processos térmicos, termoquímicos, químicos e bioquímicos, tais como a gasificação, torrefação, liquefação, pirólise, digestão anaeróbia, fermentação e transesterificação (W. Chen et al., 2015; Joshi, De Vries, Woudstra, & De Jong, 2015; van der Stelt, Gerhauser, Kiel, & Ptasinski, 2011).

No entanto, alguns dos problemas associados à biomassa no seu estado original, para a produção de energia, comparativamente aos combustíveis fósseis são a sua baixa densidade, elevado teor de humidade e natureza hidrofílica, que provocam a diminuição do seu poder calorífico (PC), o que dificulta a utilização da biomassa em grande escala (Shankar Tumuluru, Sokhansanj, Hess, Wright, & Boardman, 2011; R. Singh, Krishna, Kumar, & Bhaskar, 2016; Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015). Todas estas características influenciam a logística do processo de produção de energia através da biomassa, bem como a sua eficiência energética (Nunes, Matias, & Catalão, 2014).

A torrefação é um dos processos usados na melhoria das características da biomassa, uma vez que modifica a sua composição física e química. Trata-se do aquecimento lento da biomassa, num ambiente com ausência ou escassez de oxigénio (O), a uma temperatura na gama dos 200-300°C (Nunes et al., 2014). Este processo melhora a performance da biomassa durante a co-combustão e gasificação. Existem inúmeros estudos que estudam o efeito de vários parâmetros da torrefação na composição química e física finais desta fonte de energia (Acharya, Sule, & Dutta, 2012; Nunes et al., 2014; Shankar Tumuluru et al., 2011; van der Stelt et al., 2011).

As potencialidades da biomassa para substituição dos combustíveis fósseis acarretam alguns senãos, nomeadamente o aumento do seu preço e consequências a nível ambiental devido à sua exploração excessiva. Como tal, existe um aumento dos estudos que envolvem esta temática, de modo a melhorar a produção da biomassa, reduzindo ao mesmo tempo os custos deste processo.

## **1.2. Problema**

O desenvolvimento deste trabalho baseou-se na criação de uma metodologia de baixo custo e acessível, capaz de produzir amostras de biomassa torrificada de qualidade.

Atualmente os ensaios laboratoriais são conduzidos a partir de reatores laboratoriais, alguns com características artesanais, conduzidos em atmosfera não oxidante, auxiliados por fluxo de azoto. O problema associado a estes equipamentos deve-se ao facto de serem dispendiosos, requererem elevadas quantidades de energia durante a sua utilização e ainda o consumo de azoto. Como tal, esta dissertação vem ao encontro deste problema, tendo sido criada como resposta, uma metodologia de produção de amostras de biomassa torrificada de baixo custo e posteriormente com o intuito de comprovar a sua qualidade foram conduzidos os devidos ensaios laboratoriais conforme referido anteriormente.

Com a utilização das metodologias propostas para este projeto, um dos principais problemas pode assentar num controlo menor das condições de torrefação, devido à



utilização de um forno convencional para o processo de torrefação. No entanto, foram feitos ensaios diversificados para garantir que as melhores condições foram obtidas.

### **1.3. Objetivos**

Tal como já foi referido, existe uma grande necessidade de utilizar alternativas aos combustíveis fósseis, que por sua vez tenham custos de produção mais reduzidos. Deste modo, este trabalho foi efetuado com o objetivo de desenvolver um protocolo para um procedimento experimental para produção de biomassa torrificada de qualidade, que se adeque à carência que grande parte das instituições de investigação e empresas apresentam no desenvolvimento de estudos sobre biomassa torrificada, resultante da dificuldade na aquisição de equipamentos adequados devido, acima de tudo, aos elevados custos que estes apresentam no mercado.

Como tal, em conjunto com a empresa YGE – Yser Green Energy SA, empresa dedicada à I&D na área da biomassa para energia, foi desenvolvido um protocolo para um procedimento de ensaio laboratorial para produção de amostras de biomassa torrificada, de baixo custo, com recurso a equipamentos convencionais normalmente existentes nos laboratórios das instituições de ensino, investigação e empresas, sendo posteriormente feita também a análise das amostras produzidas através desta metodologia, de modo a comprovar a qualidade das mesmas.

Para a planificação deste protocolo foi efetuada uma revisão aos estudos relativos à produção de biomassa torrificada através da utilização de equipamentos convencionais, de modo a perceber quais os melhores parâmetros de torrefação a utilizar para a produção de amostras com qualidade semelhante ou até igual à de amostras produzidas através da utilização de equipamentos mais específicos de torrefação de biomassa, como por exemplo os reatores de escala laboratorial que se encontram disponíveis no mercado.

### **1.4. Motivação**

A escolha deste tema foi motivada pelo interesse que as temáticas “energias renováveis” e “desenvolvimento sustentável” apresentam atualmente no panorama nacional e internacional. Isto porque o aumento da preocupação ambiental e social levou ao aparecimento destes conceitos, cruciais para a prevenção e combate contras as alterações climáticas.

Assim com base nos conhecimentos adquiridos na área de Engenharia do Ambiente e em Sistemas Energéticos Sustentáveis pretende-se com esta dissertação complementar os conhecimentos adquiridos na área das Energias Renováveis. Nomeadamente contribuir para o desenvolvimento e o aumento de estudos da torrefação como técnica de melhoramento das características da biomassa, bem como destacar este recurso energético renovável como sendo viável e alternativo aos combustíveis convencionais, ou para servir de plataforma para o desenvolvimento de outras tecnologias, como por exemplo a produção de hidrogénio a partir de biomassa torrificada.

### **1.5. Metodologia**

Tal como referido no início do Capítulo I, existe a necessidade de criar um procedimento laboratorial de baixo custo para produção de amostras de biomassa torrificada. Assim, a proposta de procedimento criada para este estudo, baseou-se na utilização de uma mufla para o aquecimento das amostras de biomassa e a sua consequente torrefação.

Deste modo, a metodologia de trabalho adotada encontra-se representada na Figura 1, que representa um esquema dos procedimentos laboratoriais utilizados não só para a otimização do protocolo, bem como para a sua reprodução.

Num estudo inicial foram revistos trabalhos realizados até à data sobre a torrefação de biomassa, de modo a ser elaborado um procedimento de preparação de amostras de torrefação e os materiais e equipamentos a utilizar. A partir deste estudo, foi escrito um artigo de revisão com o título de *“Future perspectives of biomass torrefaction: review of the current state-of-the-art and research development”*, publicado na revista Sustainability, que apresenta a informação mais atual a cerca da torrefação, o seu processo, as suas características, propriedades bem como a situação económica e social, e trabalhos desenvolvidos até à data com mais relevância, e que se apresenta em anexo.

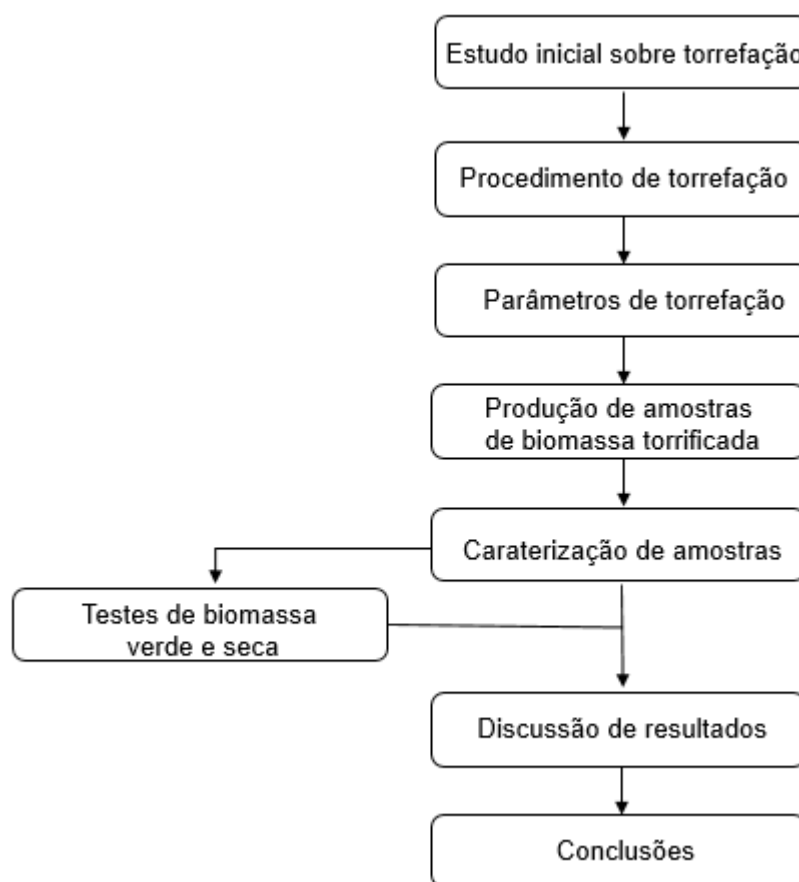
Seguidamente, foram definidos os parâmetros de torrefação, após uma revisão ao estado da arte, estabelecendo-se quais os que mais influenciam a torrefação, chegando-se à conclusão que são o tempo de residência e temperatura a utilizar no processo de torrefação.

Antecipadamente, foram conduzidos testes de caracterização das propriedades de amostras de biomassa verde e seca, com o intuito de os comparar com amostras torrificadas no que respeita ao teor de humidade, análise termogravimétrica, composição elementar e poder calorífico.

Foi implementado então um procedimento laboratorial de seleção e preparação de amostras de biomassa para posterior torrefação.

O processo de torrefação ocorreu já com a implementação dos parâmetros de torrefação determinados, cumprindo-se assim a produção de amostras de biomassa torreficada. Estas amostras foram também analisadas de modo a determinar propriedades como o teor de humidade, análise termogravimétrica, composição elementar de carbono (C), hidrogénio (H) e azoto (N), poder calorífico, rendimento mássico (RM) e energético (RE), e densidade energética (DE).

Os resultados foram comparados com os resultados de análises previamente realizadas, obtidos para amostras de biomassa não processada termicamente.



**Figura 1.** Metodologia utilizada para o desenvolvimento do projeto.

## 1.6. Estrutura de trabalho

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. Neste primeiro é apresentado um enquadramento sobre o tema relatando a importância da biomassa como um combustível renovável no panorama atual, bem como a sua torrefação como processo que visa a

melhorar suas propriedades físicas e químicas. São também apresentados os objetivos, a motivação, a metodologia utilizada e o problema que se pretende solucionar com esta dissertação.

No capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a torrefação. É abordado o processo de torrefação, os parâmetros que influenciam este processo e consequentemente as suas propriedades. De seguida, é analisada a situação económica e ambiental bem como perspectivas de desenvolvimento que relatam o estado-da-arte até à data.

No capítulo 3 encontram-se descritos os materiais e os métodos utilizados na execução do trabalho experimental. Começa-se por fazer uma pequena introdução sobre a YGE – Yser Green Energy SA, local onde foram conduzidos todos os ensaios laboratoriais de produção e análise das amostras de biomassa torreficada. São descritos todos os materiais utilizados desde a matéria-prima, equipamento de torrefação e equipamentos de análise laboratorial.

O capítulo prossegue com a descrição do processo de torrefação, onde são apresentados os parâmetros de torrefação, tendo sido realizados três séries de ensaios com diferentes tempos de residência e temperaturas. É descrito o modo de preparação de amostras de biomassa para posterior torrefação.

Por fim, são apresentados os métodos aplicados para analisar as amostras de biomassa torreficada obtidas. Como tal, foram analisadas varias características das amostras desde a determinação do teor de humidade, a análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (CHN), poder calorífico, rendimento mássico (RM) e energético (RE), densidade energética (DE).

No capítulo 4 são expostos os resultados obtidos tendo em vista o cumprimento dos objetivos propostos e é efetuada uma discussão dos mesmos.

Por ultimo, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e são dadas algumas sugestões para o trabalho futuro.

# Capítulo 2

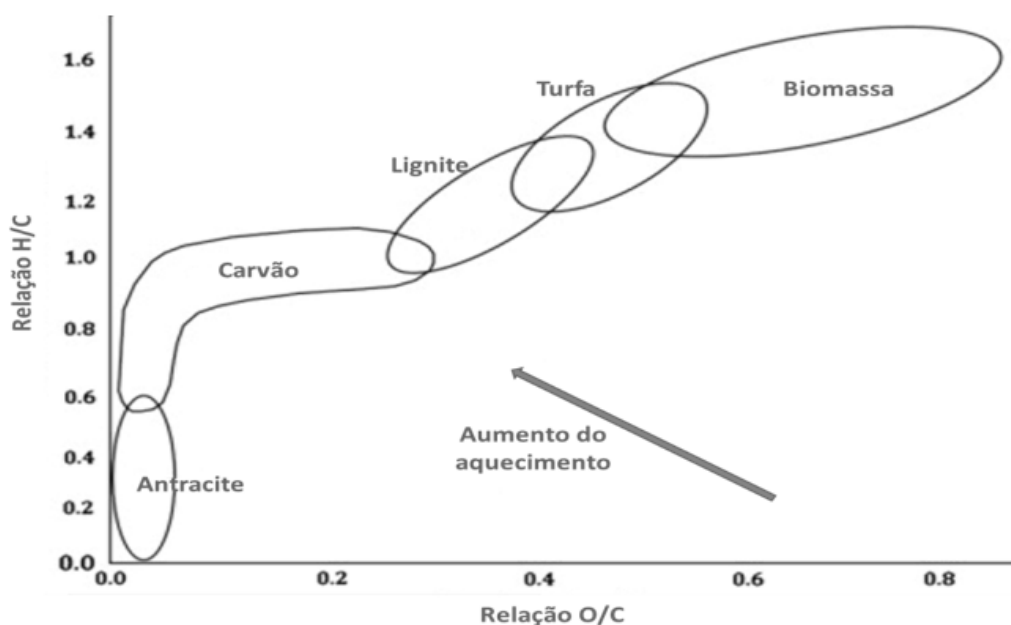
---



## Capítulo 2: Processo de Torrefação

### 2. Torrefação

A torrefação (torrefação seca) consiste num processo de tratamento térmico da biomassa, em que esta é aquecida numa atmosfera não-oxidante, tal como já foi referido, de modo a melhorar a sua capacidade energética, através do aumento do seu poder calorífico (PC) e hidrofbicidade (W. Chen et al., 2015; Tran, Luo, Seisenbaeva, & Jirjis, 2013). O princípio deste processo, tendo em conta uma abordagem mais química, incide na remoção do oxigénio e do hidrogénio (H), com a obtenção de um produto final no estado sólido com uma relação entre oxigénio e carbono (O/C) e hidrogénio e carbono (H/C) menores (Figura 2) (van der Stelt et al., 2011) . Para isso, o azoto (N) é o gás mais comumente utilizado durante a torrefação, com o objetivo de providenciar um ambiente com carência de  $O_2$  ou inerte, evitando assim a existência de uma atmosfera oxidante (Demirbas, 2009).



**Figura 2.** Diagrama de van Krevelen (adaptado de Nunes et al., 2018).

Vários estudos mostram que as propriedades da biomassa são extensivamente melhoradas após o processo de torrefação (Acharya, Dutta, & Minaret, 2015; Chew & Doshi, 2011; García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2017; K. Singh & Zondlo, 2017; van der Stelt et al., 2011).

Este tipo de tratamento não só destrói a natureza fibrosa e, por consequência a tenacidade da biomassa, mas também aumenta o seu PC (W. Chen et al., 2015; van der Stelt et al., 2011), bem como aumenta a sua hidrofobicidade, ou seja, a biomassa torna-se mais resistente à absorção de água, o que facilita as condições de armazenamento, devido à sua superior resistência à biodegradação, isto é, aos ataques de bactérias e fungos (van der Stelt et al., 2011). Durante o processo de torrefação, a biomassa sofre uma perda da massa mantendo, no entanto, o seu valor energético (Proskurina, Heinimö, Schipfer, & Vakkilainen, 2017).

Outras propriedades como a sua menor resistência à moagem, em conjunto com o facto de haver uma maior uniformidade nas suas características, tornam também a biomassa torrificada mais apelativa em termos energéticos relativamente à biomassa não-torrificada (W. Chen et al., 2015).

## **2.1. Processo de torrefação**

O processo de torrefação (torrefação seca) pode ser dividido em várias fases distintas: aquecimento, secagem, torrefação e arrefecimento (van der Stelt et al., 2011).

Segundo Bergman *et al.* (2005) a secagem subdivide-se em duas fases, tornando a torrefação um processo composto por cinco fases, descritas na Tabela 1 (P. C. a Bergman, Boersma, Zwart, & Kiel, 2005).

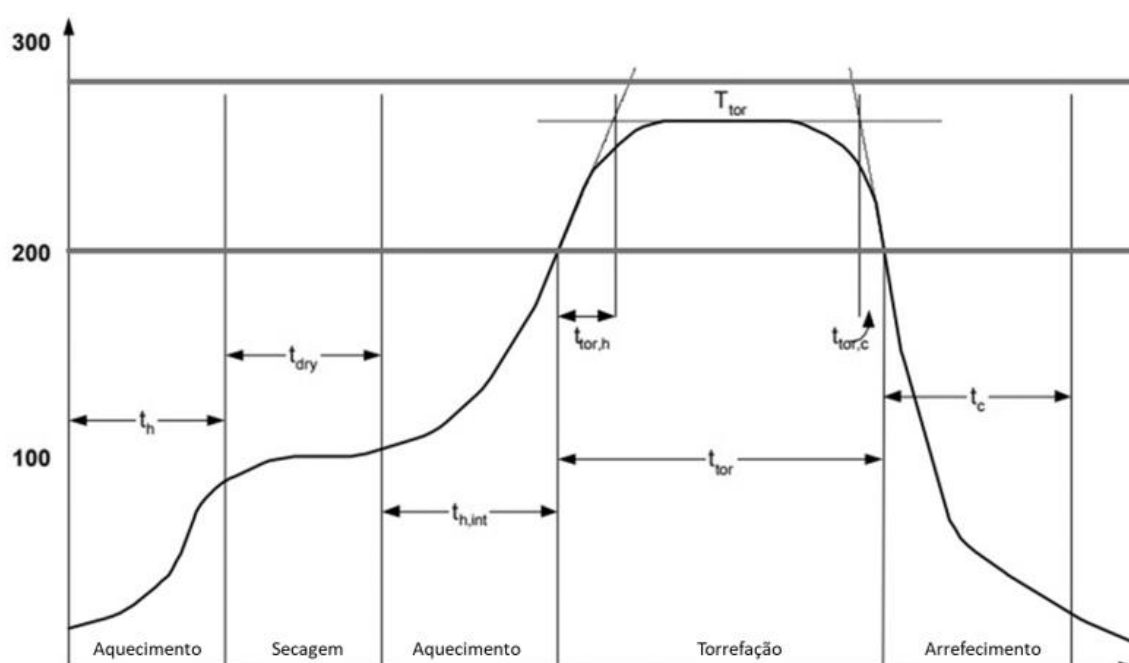
A figura 3 representa as etapas de aquecimento da biomassa, previamente humedecida, desde a temperatura ambiente até à temperatura de torrefação desejada ( $T_{tor}$ ), seguida do seu arrefecimento (P. Bergman et al., 2005).

Na Figura 3,  $t_h$  representa o tempo de aquecimento necessário para a secagem;  $t_d$  representa o tempo de secagem;  $t_{h,int}$  é o tempo intermédio entre a secagem e a torrefação,  $t_{tor}$  o tempo de torrefação à temperatura  $T_{tor}$  desejada;  $t_{tor,c}$  indica o tempo de arrefecimento desde os 200 °C até à temperatura de arrefecimento desejada e  $t_c$  o tempo de arrefecimento até à temperatura ambiente (P. Bergman et al., 2005).



**Tabela 1.** Descrição das fases de torrefação (adaptado de P.C. a Bergman et al., 2005).

Fase do processo	Descrição
1. <i>Aquecimento Inicial</i>	A biomassa é aquecida, até ser atingida a temperatura de secagem, quando a humidade começa a evaporar.
2. <i>Pré-secagem</i>	Dá-se aos 100 °C quando a água livre presente na biomassa evapora a uma temperatura constante.
3. <i>Pós-secagem</i>	A temperatura da biomassa é aumentada até 200 °C. Nesta fase, a restante água existente nas ligações da biomassa é completamente evaporada. Nesta fase existe uma perda de massa através da evaporação de alguns componentes.
4. <i>Torrefação</i>	A principal etapa do processo de torrefação. Dá-se a partir dos 200 °C e é neste processo que ocorre a maior perda de massa da biomassa. A temperatura de torrefação é dada através da máxima temperatura constante do processo.
5. <i>Arrefecimento</i>	O produto final é arrefecido abaixo dos 200 °C, que é a temperatura de autoignição da madeira, antes de entrar em contacto com o ar, até à temperatura final desejada, a temperatura ambiente.



**Figura 3.** Representação gráfica das etapas de torrefação (adaptado de P. Bergman et al., 2005).

## **2.2. Parâmetros que influenciam a torrefação**

Existem diversos parâmetros que influenciam o processo de torrefação, bem como as características finais da biomassa torreficada. Estes parâmetros variam desde (a) a temperatura de reação e tempo de residência, (b) taxa de aquecimento, (c) composição da atmosfera onde ocorre a torrefação, (d) controle da instabilidade do processo de torrefação e (f) tipo de reator (Shankar Tumuluru et al., 2011).

Apesar dos estudos acerca da otimização dos parâmetros do processo de torrefação serem escassos, o ideal seria a combinação de parâmetros de temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento de modo a maximizar a produção de biomassa torreficada de grande qualidade, dependendo do tipo de biomassa usado (P. C. a. Bergman & Kiel, 2005; Isa et al., 2011).

### **2.2.1. Temperatura de reação e tempo de residência**

A percepção das componentes da fonte de biomassa, e a sua composição são características que permitem perceber quais as reações, e como se comporta a biomassa durante a fase de aquecimento (Shankar Tumuluru et al., 2011). A exposição de biomassa a temperaturas elevadas vai conduzir à degradação térmica da sua estrutura física, e consequentemente à perda de massa. O grau de degradação térmica que a biomassa pode sofrer depende da duração do aquecimento e da sua temperatura (Esteves, Marques, Domingos, & Pereira, 2007). Os vários componentes da biomassa possuem funções distintas, dependendo da sua origem, e interagem entre si de uma maneira diferente, de acordo com o tempo de tratamento térmico e a sua temperatura (Shankar Tumuluru et al., 2011). As diferentes variáveis do processo de secagem influenciam mudanças na estrutura e composição da biomassa, tais como o tamanho de partícula, a temperatura e tempo de processamento, a taxa de aquecimento e pressão (Lipinsky, Arcate, & Reed, 2002).

Quanto ao tempo de residência, este afeta maioritariamente a degradação da hemicelulose, enquanto que a celulose tem perdas de massa limitadas pelo tempo de reação (P. C. a. Bergman et al., 2005).

As características da torrefação são mais afetadas pela temperatura do que pelo tempo de residência. A temperatura determina a cinética da reação enquanto que o tempo de residência afeta apenas as características do processo, dependendo da temperatura usada (Prins, Ptasiński, & Janssen, 2006a, 2006b).

### **2.2.2. Taxa de aquecimento**

A taxa de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) usada na torrefação influencia as reações de degradação secundárias que, por sua vez, afetam a distribuição dos produtos sólidos, líquidos e gasosos da reação (Nunes et al., 2018).

Strezov *et al.* observaram que o rendimento da pirólise líquida de biomassa proveniente da planta *Pennisetum purpureum* aumentava com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto que o rendimento do carvão não sofria alterações. Neste caso, a principal razão para a distribuição dos produtos de reação é a redução das reações secundárias aquando da utilização de taxas de aquecimento superiores (Strezov, Evans, & Hayman, 2008).

Kumar *et al.* também sugeriram que o aumento da taxa de aquecimento reduz os efeitos de transferências de calor e massa entre as partículas (Kumar, Panda, & Singh, 2010).

### **2.2.3. Composição da atmosfera**

A torrefação pode ser afetada pelo fluxo do gás usado durante o processo (Medic, Darr, Shah, Potter, & Zimmerman, 2012). Isto porque podem dar-se interações secundárias entre gases provenientes do processo de torrefação tais como o vapor de água, ar ou outros componentes atmosféricos (Medic et al., 2012).

De acordo com alguns estudos, o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) é o maior componente dos gases resultantes da torrefação, e é formado durante uma reação secundária em que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o vapor de água reagem com os resíduos sólidos provenientes do processo de torrefação, com o aumento da temperatura (Prins et al., 2006a, 2006b). Os minerais presentes na biomassa podem também catalisar esta reação (Nunes et al., 2018), uma vez que a razão entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  diminui com o aumento do tempo de residência (Prins et al., 2006a, 2006b).

Quanto à quantidade de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) na atmosfera, não existe uma grande alteração na reatividade da biomassa, nem nas características dos produtos sólidos da reação (Rousset, Aguiar, Volle, Anacleto, & De Souza, 2013).

#### **2.2.4. Controlo da instabilidade do processo de torrefação**

A temperatura é um dos parâmetros mais influentes do processo de torrefação e, portanto, o mais substancial para controlar. Existem algumas dificuldades associadas ao controlo da temperatura do processo de torrefação, uma vez que esta influencia a inércia do processo, tornando-o mais rápido ou lento. Para manter a qualidade dos produtos finais de torrefação, é essencial manter as condições de temperatura tão estáveis quanto possível (Nunes et al., 2018) .

Também é importante ter em conta que, durante o processo de torrefação, ocorre a emissão de compostos voláteis - não condensáveis e condensáveis. No caso da sua remoção não ocorrer, especialmente a remoção de produtos condensáveis, o arrefecimento do processo vai acabar por promover a formação de alcatrão e outros compostos à base de hidrocarbonetos, que podem interferir com o processo de autoignição de biomassa torreficada, devido à baixa temperatura de ignição destes compostos (Nunes et al., 2018).

Os compostos condensáveis originados a partir de biomassa, nomeadamente compostos voláteis, apresentam um risco de autoignição e explosão. Uma solução para combater este problema seria a implementação de um protocolo de pré-tratamento da biomassa, com o objetivo de reduzir os compostos libertados durante o processo de torrefação (Nunes et al., 2018).

#### **2.2.5. Tipo de reator**

O uso da biomassa sem secagem prévia destinada à combustão acarreta várias desvantagens sendo uma delas a sua instabilidade aquando da combustão, resultante do alto teor de humidade (Junsatien, Soponpongpiat, & Phetsong, 2013).

Os tipos de reatores usados na torrefação podem ser subdivididos em três escalas: laboratorial, piloto-industrial e comercial (Junsatien et al., 2013).

Os reatores de escala de laboratório são considerados os reatores mais importantes para o desenvolvimento de estudos para testar os parâmetros do processo de torrefação, para aplicações posteriores nas escalas piloto-industrial e comercial (Pecha & Garcia-Perez, 2015). Este tipo de reatores de torrefação pode ser subdividido em quatro tipos: (i) Reator de torrefação fixo, (ii) Reator de torrefação de micro-ondas, (iii) Reator de tambor rotativo; (iv) Reator de torrefação de leito fluidizado (Junsatien et al., 2013).

#### i) Reator de torrefação de leito fixo

O reator de torrefação fixo é considerado o reator mais simples. A quantidade fixa de biomassa em bruto é preenchida no interior do reator e aquecida pela condução de calor do aquecedor elétrico em torno da superfície externa do reator (Junsatien et al., 2013).

#### ii) Reator de micro-ondas

O reator de torrefação de micro-ondas usa ondas eletromagnéticas de alta frequência, chamadas micro-ondas. Estas criam a vibração das moléculas de água dentro da biomassa, resultando no aumento da sua temperatura (Wang, Huang, Chiueh, Kuan, & Lo, 2012).

#### ii) Reator de tambor rotativo

Este reator é o mais comum e este pode ser aquecido diretamente ou indiretamente. Este tipo de reator é construído de forma a que possa receber biomassa numa das extremidades (inflow) e fazer a sua descarga (outflow) na extremidade oposta. Para a torrefação de biomassa, este reator pode ser aquecido de forma direta ou indireta, com vapor superaquecido ou gás de exaustão produzido pela combustão dos compostos orgânicos voláteis (COV's) (Nunes et al., 2018).

#### iv) Reator de torrefação de leito fluidizado

A biomassa em bruto é colocada em uma grelha e o gás inerte quente flui do fundo através do leito de biomassa em bruto. A uma velocidade adequada de gás inerte, a biomassa em bruto flutua e comporta-se como um fluido. Isso resulta numa distribuição de temperatura uniforme em todo o leito de biomassa (Li et al., 2012).

Embora existam muitos tipos de reatores, as pesquisas adicionais sobre o projeto ideal do reator para o consumo mínimo de energia, são principalmente concentradas em reatores de escala de laboratório devido à reprodutibilidade desses reatores às escalas piloto e comercial (Junsatien et al., 2013).

## **2.3. Biomassa torrificada**

### **2.3.1. Propriedades da biomassa torrificada**

Tal como já foi referido anteriormente, a torrefação modifica determinadas propriedades da biomassa, pois melhora as suas condições de armazenamento e torna-a mais apelativa energeticamente, em comparação com a biomassa não-torrificada. (W. Chen et al., 2015). As propriedades da biomassa torrificada consideradas mais significativas são (a) teor de humidade, (b) resistência à moagem (*“grindability”*), (c) poder calorífico e (d) armazenamento (W. Chen et al., 2015; Shankar Tumuluru et al., 2011).

#### **2.3.1.1. Teor de humidade**

Por norma, o teor de humidade da biomassa não-torrificada varia entre os 10 a 50 %. No entanto, como a torrefação é um processo que se dá a elevadas temperaturas, inclusive possui fases com objetivos específicos de secagem da biomassa, o teor de humidade da biomassa não torrificada é reduzido para cerca de 1 a 3 % (Shankar Tumuluru et al., 2011). Este é um parâmetro importante a ter em consideração uma vez que um alto teor de humidade se traduz numa perda energética aquando da queima da biomassa (W. Chen et al., 2015). Por isso, e de modo a aumentar a eficiência energética e a qualidade do produto final, pela redução das emissões durante o processo termoquímico de conversão energética, é necessário que se reduza o seu teor de humidade (Miodrag Belosevic, 2014).

A redução da humidade da biomassa, acarreta muitas consequências positivas, relativamente ao seu transporte e armazenamento, uma vez que, graças ao seu baixo teor de água, se torna mais leve e menos suscetível à biodegradação (Pang & Mujumdar, 2010).

Durante o processo de torrefação, os grupos hidroxilo presentes na madeira, são parcialmente destruídos por desidratação, o que previne a formação de pontes de hidrogénio, fazendo com que a biomassa torrificada se torne hidrofóbica (P. C. a. Bergman & Kiel, 2005).

#### **2.3.1.2. Densidade energética e densidade a mássica**

A perda de massa sob a forma de sólidos, líquidos e gases durante a torrefação da biomassa, fazem com que haja um aumento na porosidade da mesma. Isto resulta numa diminuição significativa da densidade volumétrica da biomassa, normalmente por volta dos 180 a 350 kg/m<sup>3</sup>, dependendo da densidade inicial da biomassa não-torrificada (W. Chen et al., 2015). Apesar desta diminuição da densidade a granel, a densidade energética da

biomassa torrificada aumenta, após a torrefação (aumento de cerca de 30%) (P. C. a Bergman et al., 2005).

#### **2.3.1.3. Resistência à moagem (“grindability”)**

A biomassa, na natureza, é extremamente fibrosa e tenaz. Durante a torrefação, a biomassa perde esta tenacidade, principalmente devido à destruição da sua matriz de hemicelulose e despolimerização de celulose (W. Chen et al., 2015), o que resulta numa diminuição do comprimento das suas fibras. O comprimento de cada partícula também diminui, o que resulta em melhores características de moagem, manuseamento e uma maior fluência durante o processamento e transporte (Shankar Tumuluru et al., 2011).

A mudança na microestrutura da biomassa vai aumentar as percentagens mássicas (wt%) das partículas finas, sujeitas às mesmas condições de moagem (Arias et al., 2008; W. H. Chen & Kuo, 2011).

Existe também uma diminuição, em cerca de 90%, do consumo de energia para a moagem de estilha de biomassa torrificada em comparação com estilha de madeira não-torrificadas (Phanphanich & Mani, 2011).

#### **2.3.1.4. Distribuição do tamanho de partícula, esfericidade e área superficial específica**

Parâmetros como as curvas de distribuição do tamanho de partícula, esfericidade e área superficial específica (ASE) são parâmetros cruciais na perceção da fluência e comportamento durante a co-combustão da biomassa torrificada (Acharya et al., 2012; W. Chen et al., 2015). Estudos recentes comprovam que a torrefação da biomassa permite a formação de partículas mais estreitas, e com tamanhos mais uniformes, uma característica semelhante ao carvão. Autores como Phanphanic *et al.* (2011) observaram que a curva de distribuição do tamanho de partícula, para biomassa torrificada, possui o seu máximo de distribuição junto a tamanhos mais pequenos, à medida que a temperatura de torrefação aumenta (Phanphanich & Mani, 2011).

Quanto à esfericidade e ASE, estes também são dois parâmetros significativamente afetados pela torrefação. Segundo Phanphanic *et al.* a partir dos 300°C os valores de esfericidade e ASE também aumentam (Phanphanich & Mani, 2011).

#### **2.3.1.6. Poder calorífico**

A quantidade de H e O perdidos pela biomassa, durante o processo de torrefação, é superior à quantidade de C perdida pela mesma, o que provoca um aumento do poder calorífico da biomassa torrificada (Uslu, Faaij, & Bergman, 2008). O valor do PC da biomassa torrificada, é superior ao da biomassa não-torrificada, uma vez que se dá um aumento do carbono fixo (CF), por contraste com a saída dos compostos oxigenados, ficando mais carbono disponível para ser oxidado e assim libertar energia (Shankar Tumuluru et al., 2011). A torrefação provoca então um aumento do PC que pode chegar aos 58%, dependendo dos diferentes tipo de biomassa, para cerca de 18 – 26 MJ/kg (Chew & Doshi, 2011).

#### **2.3.1.7. Teor de voláteis, carbono fixo, cinzas**

### **2.4. Análise económica e ambiental**

Devido às propriedades da biomassa, que lhe permitem um uso preferencial, relativamente aos combustíveis fósseis, uma vez que, não só é uma energia renovável, mas também o seu balanço de emissões de CO<sub>2</sub> é neutro, esta é considerada a quarta fonte de energia primária usada no mundo (Shen, Gu, Luo, Bridgwater, & Fang, 2009).

Tal como já foi referido, a torrefação é um processo de melhoria da biomassa, através da temperatura, para um produto mais homogéneo que, densificado através da pelletização, resulta numa biomassa com maior PC e energia – Pellets torreficados (TOPs, segundo o ECN, ou PBT – Pellets de Biomassa Torrificada, segundo a designação utilizada comercialmente pela YGE), que possuem propriedades muito similares às do carvão (Batidzirai, Mignot, Schakel, Junginger, & Faaij, 2013). Deste modo, a biomassa torrificada possui uma panóplia de potenciais utilizações em indústrias onde por norma é utilizado o carvão como fonte energética (Agar & Wihersaari, 2012).

O crescente interesse na biomassa e, por consequência a sua procura, provoca um aumento do preço da maioria dos combustíveis compostos por biomassa para a conversão em energia térmica (García et al., 2017).

Vários estudos sugerem que as plantações de biomassa nos países em desenvolvimento podem contribuir, a longo prazo, para uma maior produção. No entanto, outros autores sugerem que esta contribuição de biomassa é mínima (Nunes et al., 2018).

De qualquer modo, estas plantações são importantes e, por isso, é necessário ter em conta fatores como a disponibilidade do solo, rendimentos da produção de biomassa



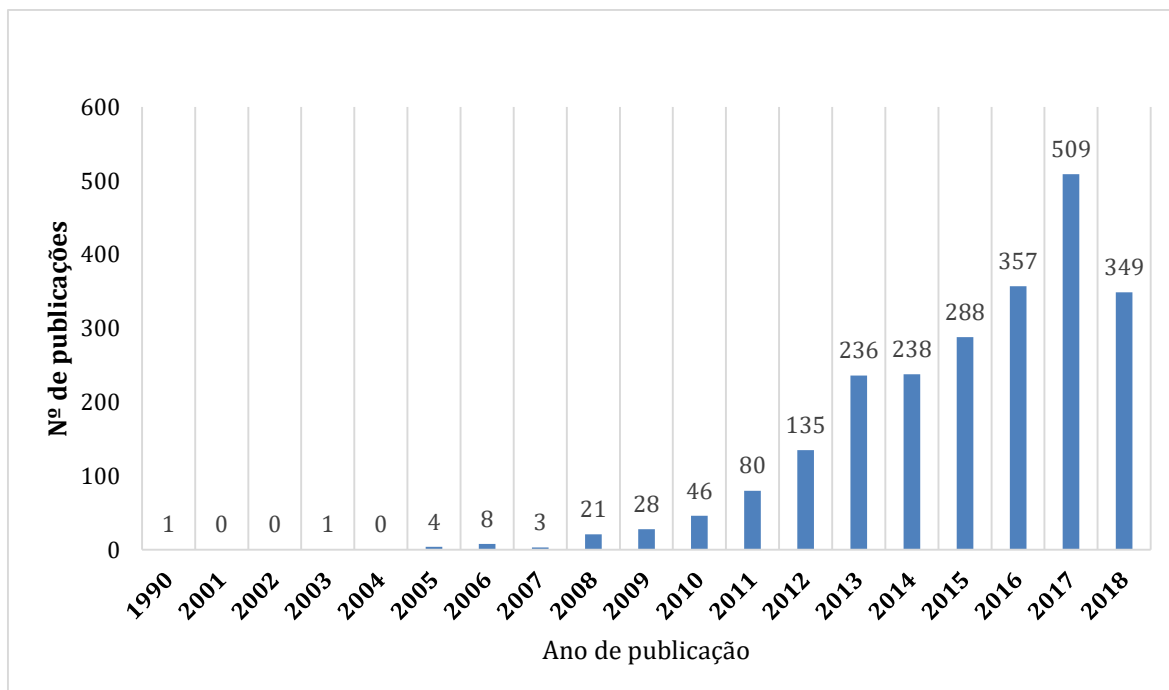
entre outros parâmetros, como o clima e os tipos de solo (de Siqueira Ferreira, Nishiyama, Paterson, & Souza, 2013)

Apesar do potencial da biomassa para a substituição dos combustíveis fósseis, existe o risco de a sua plantação afetar áreas de conservação, poluir recursos de água e fontes de alimentação (Mola-Yudego, Dimitriou, Gonzalez-Garcia, Gritten, & Aronsson, 2014). Outra potencial consequência da produção de biomassa é a sua sobreprodução, que leva à desflorestação e consequente diminuição da biodiversidade (Milbrandt, Heimiller, Perry, & Field, 2014).

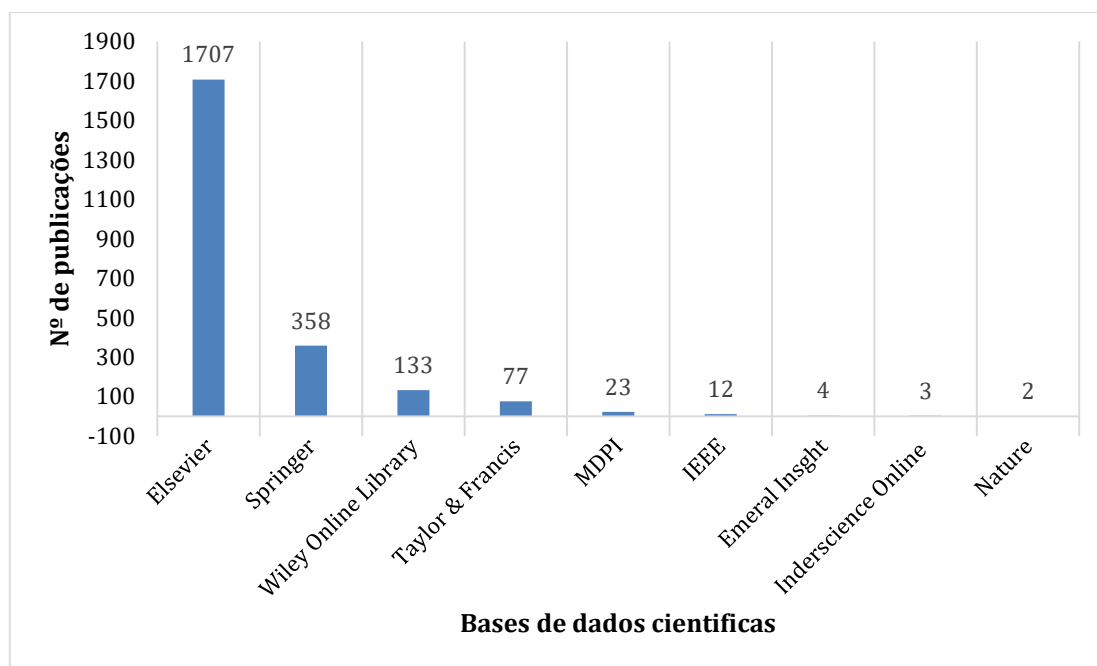
## **2.6. Investigação efetuada sobre a torrefação**

A torrefação de biomassa tem atraído uma atenção considerável na comunidade científica nos últimos anos (Álvarez, Nogueiro, Pizarro, Matos, & Bueno, 2018; D. Chen et al., 2018; W. H. Chen, Wang, Kumar, Rousset, & Hsieh, 2018; Gul, Ramzan, Hanif, & Bano, 2017; Ho, Zhang, Chen, Shen, & Chang, 2018; Xin, Mi, Liu, & Huang, 2018). Ribeiro et al. (2018) efetuaram um levantamento de todas as publicações que mencionavam torrefação de biomassa, com o propósito de analisar e destacar novos avanços nesta temática. Para tal foram considerados artigos, revistas, conferencias e livros, tendo sido, consultadas diferentes bases de dados como a Elsevier, Springer, MDPI, IEE Xplore, Taylor & Francis, Emerald Insight, Nature e Inderscience Online.

Após compilar e categorizar todas as publicações encontradas, Ribeiro et al. (2018) descobriram inicialmente que 2304 publicações foram encontradas nas bases de dados anteriormente referidas. A segunda constatação foi que a maioria das publicações sobre torrefação de biomassa foi publicada recentemente, como pode ser observado na figura 4, o que confirma o atual interesse académico nesta temática. Por ultimo, pela figura 5 foi concluído que a maioria das publicações foi encontrada no banco de dados da Elsevier.



**Figura 4.** Ano de publicação de todas as publicações sobre torrefação de biomassa, adaptado de Ribeiro et al. (2018).



**Figura 5.** Numero de publicações sobre torrefação de biomassa por base de dados, adaptado de Ribeiro et at. (2018).

## 2.5. Perspetivas de desenvolvimento

O crescente interesse da indústria na utilização de combustíveis resultantes da mesma, provoca também um aumento dos estudos que envolvem esta temática, de modo a melhorar a produção da biomassa e a sua, reduzindo ao mesmo tempo os custos deste processo (P. C. a Bergman et al., 2005).

Tal como já foi referido, os parâmetros da torrefação afetam as propriedades finais da biomassa, sendo necessária a realização de estudos aprofundados a tais parâmetros, de modo a encontrar o melhor conjunto dos mesmos, para se obter uma amostra de biomassa torreficada ideal (W. Chen et al., 2015) (Shankar Tumuluru et al., 2011).

Com o objetivo de investigar a influência da temperatura e o tempo de residência na qualidade final da biomassa, *Grigante et al.* analisaram o efeito de diferentes vias de temperatura vs tempo para a obtenção de valores Rendimento Mássico (RM) para amostras de biomassa de pinheiro. Os resultados permitiram concluir que, independentemente da via usada, para os mesmos valores de temperatura e tempo a RM é a mesma. Estes parâmetros afetaram em grande percentagem os resultados finais de RM, contudo, tendo em conta a baixa gama de temperaturas escolhidas, a oscilação da temperatura não provocou oscilações nos parâmetros energéticos finais da biomassa (Grigante & Antolini, 2014).

Pouca atenção tem sido direcionada para a definição de uma representação numérica da qualidade da torrefação da biomassa. Para além de não existir uma base de dados complexa para a torrefação de biomassa, falta também um índice que quantifique o grau de torrefação e que mostre não só o efeito do tipo de biomassa usado, como também o efeito dos parâmetros de torrefação (Basu, Kulshreshtha, & Acharya, 2017).

Almeida *et al.* assinalam uma relação linear entre a perda de massa e o rendimento energético e a fixação do carbono da biomassa torreficada, para uma gama de temperaturas (Almeida, Brito, & Perré, 2010).

Já *Li et al.* observaram uma relação linear entre o rendimento em massa e o rendimento energético (Li et al., 2012), enquanto Peng *et al.* utilizaram a perda de massa como um indicador do estado de torrefação e desenvolveram uma relação linear entre a densidade energética e a perda de massa (Peng, Bi, Sokhansanj, & Lim, 2013). No entanto, estes parâmetros teriam de ser medidos à parte do processo de torrefação. Deste modo, Basu *et al.* tentaram desenvolver um parâmetro quantitativo para medir o grau de torrefação direcionando especificamente o seu objetivo para a indústria energética. Foram

assim definidos três regimes de torrefação: ligeira, média e severa, de acordo com as temperaturas usadas e os índices de torrefação obtidos (Basu et al., 2017).

Uma vez que a torrefação é uma das técnicas que explora ao máximo as características da biomassa, é importante ter em conta técnicas de conversão eficientes. Com o aumento do conhecimento acerca da torrefação de plantas como o bambu ou cana de açúcar, é necessário aproveitar ao máximo as propriedades destas plantas, uma vez que possuem elevadas taxas de crescimento, baixo nível de formação de cinzas, baixo índice alcalino e uma baixa taxa de aquecimento. Assim, Rousset *et al.* testaram diferentes propriedades de bambu torreficado, comparando-as com as propriedades de outros combustíveis sólidos. Os resultados permitiram concluir que este tipo de biomassa possui propriedades energéticas muito melhoradas após a sua torrefação (Rousset, Aguiar, Labbé, & Commandré, 2011).

*Brachi et al.* estudaram uma tecnologia inovadora de torrefação, baseada numa tecnologia de leito fluidizado, a várias temperaturas e com diferentes tempos de residência, usando como matéria prima cascas de tomate, de modo a mostrar que é possível aproveitar matérias primas de baixa qualidade e, através da torrefação melhorá-las, diminuindo assim os custos de obtenção de matéria prima. Os resultados deste estudo mostraram que é possível aumentar a qualidade energética da matéria inicial, mantendo o seu RM. Este estudo também mostrou que esta tecnologia possui inúmeras potencialidades para a sua utilização na torrefação, quando se trata de matérias primas não provenientes da madeira, permitindo também uma qualidade uniforme e consistente para os produtos finais torreficados (Brachi, Miccio, Miccio, & Ruoppolo, 2016) .

# Capítulo 3

---



## **Capítulo 3: Materiais e métodos**

Neste capítulo encontram-se descritos os materiais e métodos utilizados tanto para a produção de amostras de biomassa torrificada como também para a caracterização dessas mesmas amostras.

### **3.1. YGE – Yser Green Energy, S.A**

A YGE – Yser Green Energy, S.A é uma empresa localizada na Área de Acolhimento Empresarial de Loureiro, que se dedica à investigação, desenvolvimento e produção da biomassa torrificada. A sua missão incide no princípio de sustentabilidade através da valorização da biomassa como um combustível que possa ser utilizado como um substituto dos combustíveis convencionais, proporcionado assim um desenvolvimento no setor energético no que toca aos biocombustíveis, com a finalidade de reduzir as emissões de carbono para a atmosfera.

Dentro das suas instalações encontra-se um laboratório de caracterização onde foram conduzidas toda as atividades desenvolvidas na dissertação, desde a produção das amostras de biomassa torrificada à análise laboratorial.

### **3.2. Materiais**

A fonte de biomassa, utilizada para o desenvolvimento deste estudo, foi estilha de madeira de pinheiro-bravo, *Pinus pinaster*, sendo esta a única matéria-prima utilizada pela empresa YGE, o que fez com que todo o estudo tenha sido desenvolvido com base em amostras desta estilha.

Assim, e tal como foi referido, para propósito de comparação foi feita uma análise inicial da biomassa, tanto em verde (sem secagem prévia) como seca (com secagem prévia) com o objetivo de caracterizar a matéria prima antes do processo de torrefação e posteriormente comparar a evolução das suas propriedades.

### 3.3. Processo de Torrefação

#### 3.3.1. Seleção e preparação de amostras

Tal como referido anteriormente, a estilha de pinheiro-bravo foi a fonte de biomassa utilizada para conduzir este estudo. Esta foi proveniente do parque de madeiras da YGE, onde são destroçados os troncos de pinheiro. Como seleção de amostras foi utilizado um sistema de crivagem, modelo Retsch com o propósito de obter um tamanho uniforme da estilha, aproximadamente de 20 mm. A amostra controlo utilizada para o presente trabalho foi uma amostra de pinho verde destroçada sem qualquer tipo de tratamento prévio.

O processo de produção de amostras de biomassa torrificada requer a uma pré-secagem realizada a partir de uma estufa de laboratório, a uma temperatura de 90°C durante cerca de 6 horas. Neste caso, foi utilizada uma estufa de ventilação externa Venticell, figura 6.



**Figura 6.** Estufa de ventilação externa, modelo Venticell.

A preparação das amostras iniciou-se pela pesagem de aproximadamente 500g de estilha, e posterior arranjo. A sua preparação é feita com o auxílio de papel de alumínio convencional em que o objetivo é envolver a estilha numa forma cilíndrica, figura 7. Devido ao facto de o papel de alumínio apresentar duas faces distintas, é de salientar que a parte



opaca da folha deve estar direcionada para o exterior de maneira a que durante o processo de torrefação o calor não seja refletido.

Durante este estudo os ensaios de torrefação foram realizados em duplicado, para garantir a sua reprodutibilidade.



**Figura 7.** Demonstração fotográfica de montagem de amostras, com estilha seca envolvida em papel de alumínio para posterior torrefação.

### **3.3.2. Equipamento de torrefação**

Uma vez que um dos principais objetivos deste trabalho é a criação de um protocolo de torrefação sem recorrer ao uso dos reatores convencionais, o equipamento proposto foi um forno de alta temperatura, ou mufla cerâmica, modelo Barracha K-3, figura 8, que se destina à cozedura de materiais cerâmicos, vidros, entre outros. No entanto, também pode ser utilizado para a condução de ensaios de torrefação. A sua estrutura é composta por um monobloco metálico, revestido no seu interior por tijolo refratário e com um isolamento em tela de caulino. O aquecimento da mufla é provocado pela transferência de calor produzida pelas resistências elétricas que se encontram no seu interior nas superfícies laterais.



**Figura 8.** Mufla cerâmica, modelo Barracha K-3

A torrefação das amostras foi conduzida na mufla, que possuem um termo controlador incorporado com a capacidade de programação de 4 patamares de temperatura e o teu tempo de residência. Esta apresenta uma cavidade no superior do equipamento de modo a facilitar a extração dos gases de torrefação.

A mufla foi então programada consoante a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e o tempo de residência (minutos) desejados sendo que cada patamar corresponde a diferentes fases da torrefação tabela 2.

**Tabela 2.** Correspondência dos 4 patamares programáveis com as diferentes fases de torrefação, em função da temperatura e do tempo de residência.

<b><i>Patamar</i></b>	<b><i>Fase de torrefação</i></b>	<b><i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i></b>	<b><i>tempo de residência (minutos)</i></b>
1	Aquecimento/Secagem	Tamb ( $18^{\circ}\text{C}$ ) a $X_1$	$Y_1$
2	Secagem	$X_1$ a $X_2$	$Y_2$
3	Torrefação	$X_2$	$Y_3$
4	Arrefecimento	$X_2$ até $50^{\circ}\text{C}$	$Y_4$

### 3.3.3. Definição dos parâmetros de torrefação

Tal como anteriormente referido, foram conduzidos diferentes ensaios com estilha de pinheiro previamente seca, com variação de dois parâmetros de torrefação. Os parâmetros a alterar foram nomeadamente a temperatura e tempo de residência (que por sua vez influenciam a taxa de aquecimento), com o intuito de perceber qual o melhor conjunto de parâmetros a utilizar na torrefação, e de modo a obter amostras de biomassa torrificada de boa qualidade, sem ser necessária a utilização de um reator para o processo de torrefação.

Assim, as tabelas 3, 4, 5 definem os parâmetros utilizados para cada um dos tipos de séries de ensaios de torrefação efetuados. É de realçar que a seleção dos parâmetros descritos em cada uma das tabelas é feita de um modo sequencial, tendo em conta os resultados obtidos para cada um dos tipos de torrefação efetuados, isto é, os resultados obtidos na torrefação anterior vão sempre influenciar a escolha dos parâmetros usados na torrefação seguinte.

**Tabela 3.** Primeira série de ensaios de torrefação.

	<i>T1</i>	<i>T2</i>	<i>T3</i>
Temperatura (°C)	Tempo de residência (minutos)		
18 - 250	15	30	60
250 - 285	60	90	120
285	60	90	120
285 - 50	60	60	60

**Tabela 4.** Segunda série de ensaios de torrefação.

	<i>T4</i>	<i>T5</i>	<i>T6</i>
Temperatura (°C)	Tempo de residência (minutos)		
18 - 250	60	60	60
250 - 285	60	90	120
285	60	90	120
285 - 50	60	90	60

**Tabela 5.** Terceira série de ensaios de torrefação.

	<i>T7</i>	<i>T8</i>	<i>T9</i>
Temperatura (°C)	Tempo de residência (minutos)		
18 - 200	60	60	60
200 - 285	60	60	60
285	10	20	30
285 - 50	60	60	60

### **3.4. Caraterização das amostras**

Com o intuito de verificar as evoluções das propriedades da biomassa consequentes do processo de torrefação, foram realizadas análises para a caracterização das mesmas. Assim, e tal como já foi referido, foram utilizadas diferentes técnicas tais como a medição do teor de humidade, análise Termogravimétrica (teor de carbono fixo, voláteis, cinzas e humidade), análise elementar (carbono, hidrogénio e nitrogénio), poder calorífico, rendimento mássico e energético e densidade energética. As análises realizadas foram efetuadas em duplicado.

#### **3.4.1. Teor de humidade**

Para determinação do teor de humidade das amostras de torrefação, foi utilizado um equipamento que segue o princípio termogravimétrico. Neste caso, o equipamento Radwag Mac 210, figura 9, é composto por uma balança de precisão e por uma lâmpada de halogénio, através do qual se obtém o valor de humidade pela secagem das amostras. Inicialmente é introduzida uma amostra no mínimo de 2 g e, de seguida, o aquecimento provocado pela lâmpada promove a evaporação da água. Por fim, o valor do teor de humidade relativa contida na amostra é dado em percentagem através da diferença entre a massa inicial e final da amostra analisada.



**Figura 9.** Analisador de teor de humidade, modelo Radwag Mac 210.

### 3.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é um método utilizado que permite analisar a perda de massa de uma determinada amostra, de origem orgânica, inorgânica e sintética, em função da evolução da temperatura em uma atmosfera controlada definida pelo utilizador. (Isa et al., 2011).

Para análise de TGA das amostras de torrefação foi utilizado o modelo da Eltra Thermostep, figura 10. Este é composto por um forno em que no seu interior se encontra uma balança de precisão, onde são introduzidos os cadinhos para medição das amostras. As análises foram conduzidas numa atmosfera com um fluxo de azoto de 150 mL/min e com uma taxa de aquecimento de 50°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C. Durante o processo de aquecimento, é determinado o teor de humidade, voláteis e carbono fixo, nesta sequência. Por último o teor de cinzas é estipulado a partir do resíduo final presente na amostra (Nunes et al., 2018).



**Figura 10.** Analisador termogravimétrico, modelo Eltra Thermostep.

Este procedimento requer que as amostras torificadas sejam previamente moídas, para posteriormente serem introduzidas em cadinhos de cerâmica. O processo de moagem foi conduzido num moinho, Retsch SM – 300, por pequenos períodos de tempo, 8 a 10 segundos.

Ao iniciar o processo são introduzidos os cadinhos no interior do aparelho para se iniciar a pesagem onde é introduzido 1 g de amostra em cada um dos recipientes. É utilizado também um cadinho de referência vazio como uma amostra de branco.

### **3.4.3. Análise elementar de Carbono, Hidrogénio e Nitrogénio (CHN)**

Para determinação da composição elementar das amostras de torrefação foi utilizado um analisador elementar de carbono, hidrogénio e azoto da marca Leco CHN628, figura 11. O seu funcionamento consiste na inceneração de amostras até 900 °C numa atmosfera rica em oxigénio de modo a que todos os compostos orgânicos sejam queimados tendo como produtos finais  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$ . Posteriormente através de um detetor de cromatografia de gases são obtidos os teores de carbono, hidrogénio e nitrogénio (Grigante & Antolini, 2014).



**Figura 11.** Analisador elementar de carbono, hidrogénio e azoto, modelo LECO CHN626.

Neste caso também é necessário ter amostras, previamente moídas pelo mesmo período de tempo anteriormente referido. Além disso, são utilizadas folhas de estanho e uma balança de precisão. Para o presente ensaio foi utilizado 0,1 g de amostra posteriormente envolvida numa folha de estanho.

A reta de calibração usada para este procedimento é contruída com cevada (Barley, calibration sample for CHNS, Leco ®) com concentrações de carbono, hidrogénio e azoto conhecidas e que melhor se adequam aos valores expectáveis de C, H e N das amostras de torrefação analisadas no presente trabalho.

Assim que as câmaras de combustão e pós-combustão atingirem as suas temperaturas de 900 °C e de 850 °C, respetivamente dá-se então iniciação à análise das amostras de torrefação. Previamente à análise foram analisadas amostras branco como referencia, com o propósito de verificar a calibração do aparelho.

Após serem obtidos os resultados é então estimado o valor de teor de oxigénio das amostras com base na equação 1.

$$w(O) = 100 - w(C) - w(H) - w(N) \text{ (eq. 1)}$$

$w(O)$  – teor de oxigénio [% (m/m)]

$w(C)$  – teor de carbono [% (m/m)]

$w(H)$  – teor de hidrogénio [% (m/m)]

$w(N)$  – teor de azoto [% (m/m)]

#### **3.4.4. Poder calorífico**

Dada a composição química da biomassa é possível determinar o PC de duas formas, poder calorífico superior (PCS) que representa a energia libertada sobre a forma de calor e a energia libertada para vaporização da água e o poder calorífico inferior (PCI) que traduz apenas a energia libertada sobre a forma de calor (Sheng & Azevedo, 2005).

Sabendo que, após torrefação, o teor de humidade da biomassa é muito baixo, a diferença entre o PCS e PCI é quase nula, sendo que para este estudo apenas foi determinado o valor de PCS das amostras.

Para a determinar o PCS foi então utilizado da equação 2, abaixo indicada, deduzida por (Parikh et al., 2005).

$$PCS (bs) = 0,3536 \times CF + 0,1559 \times V - 0,0078 \times w(Z) \text{ (eq. 2)}$$

PCS(bs) - Poder calorífico superior (MJ/kg)

CF (%) - Carbono fixo [% (m/m)]

V (%) - Teor de voláteis [% (m/m)]

w(Z) - teor de cinzas [% (m/m)]

### 3.4.5. Rendimento mássico e energético, densidade energética

De modo a complementar a análises das amostras foram avaliados os parâmetros de rendimento mássico (RM) e energético (RE) bem como a densidade energética (DE).

Segundo Grigante & Antolini, 2014 esses parâmetros podem ser determinados analiticamente das seguintes equações 3, 4 e 5 respetivamente:

#### Rendimento Mássico

$$RM = \frac{Biomassa_{torrificada} (g)}{Biomassa_{seca} (g)} \times 100 \text{ (eq. 3)}$$

#### Densidade Energética

$$DE = \frac{PCS_{biomassa\ torrificada} \left(\frac{Mj}{kg}\right)}{PCS_{biomassa\ seca} \left(\frac{Mj}{kg}\right)} \text{ (eq. 4)}$$

#### Rendimento Energético

$$RE = (RM \times DE) \text{ (eq. 5)}$$



# Capítulo 4

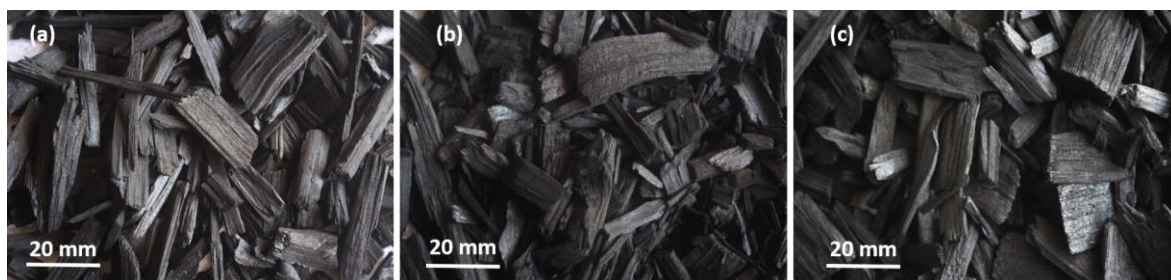
---



## **Capítulo 4: Resultados e Discussão**

### **4.1. Intensidade de torrefação**

Com a concretização dos ensaios de torrefação foi possível efetuar uma avaliação visual inicial dos diferentes do grau de torrefação, como se pode verificar a partir das figuras 12, 13 e 14.



**Figura 12.** Série 1 de ensaios de torrefação: a) T1 - 18°C a 250 (15 minutos) - 250°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (60 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos); b) T2 - 18°C a 250 (30 minutos) - 250°C a 285°C (90 minutos) – 285°C (90 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos).

Através da análise da figura 12, pode se verificar que a série correspondente aos parâmetros de torrefação da tabela 3, foi a que sofreu mais torrefação, através da observação foi constatada uma tonalidade escura.



**Figura 13.** Série 2 de ensaios de torrefação: d) T4 - 18°C a 250 (60 minutos) - 250°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (60 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos); e) T5 - 18°C a 250 (60 minutos) - 250°C a 285°C (90 minutos) – 285°C (90 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos).

Já a série 2, que corresponde aos parâmetros de torrefação da tabela 4, apresenta uma tonalidade escura com tons acastanhados, apresentando assim um grau de torrefação inferior à série 1.



**Figura 14.** Série 3 de ensaios de torrefação: g) T7 - 18°C a 200 (60 minutos) - 200°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (10 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos); h) T8 - 18°C a 200 (60 minutos) - 200°C a 285°C (60 minutos) – 285°C (20 minutos) - 285°C a 50°C (60 minutos).

Através da análise da figura 14 pode verifica-se, que a série 3, correspondente aos parâmetros de torrefação da tabela 5, apresenta uma tonalidade acastanhada característica de uma intensidade de torrefação leve.

Estas observações foram corroboradas com a caracterização química das amostras.

## 4.2. Caracterização de amostras

A seguinte tabela (tabela 6) apresenta os resultados gerais correspondentes às médias obtidas para os ensaios de biomassa verde, seca e de torrefação, considerando que estes foram sempre realizados em duplicado. Estes resultados são alusivos ao teor de humidade, análise Termogravimétrica (teor de carbono fixo, teor de voláteis, teor de cinzas e teor de humidade) e análise elementar (CHN).

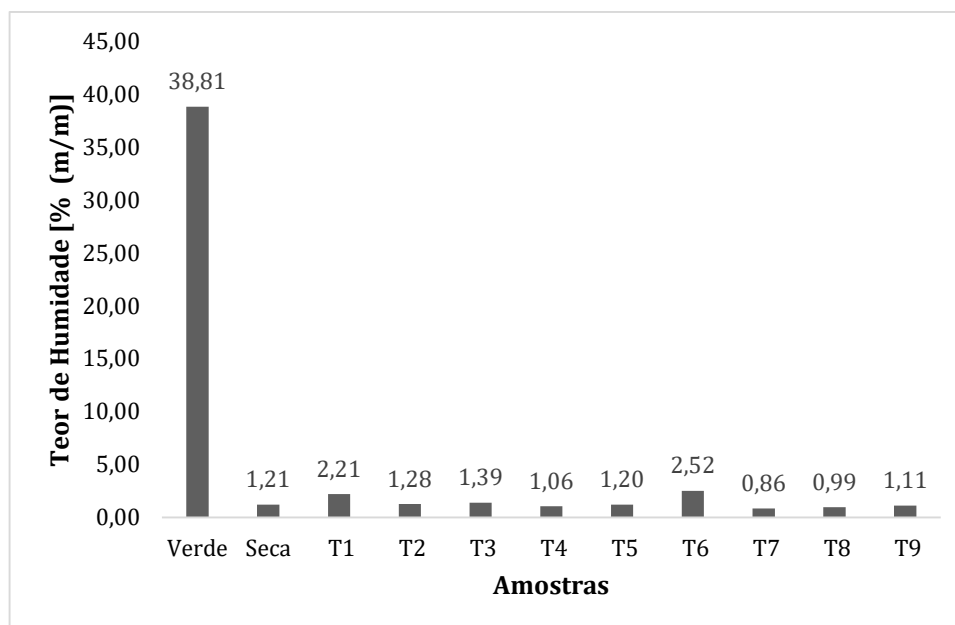
**Tabela 6.** Resultados obtidos de teor de humidade, análise termogravimétrica e análise elementar, para as amostras analisadas: estilha verde, seca, amostras de torrefação série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6), série 3 (T7, T8, T9).

	Teor de humidade (%)		Análise Termogravimétrica (%)			Análise Elementar (%)			
	Amostra	W <sub>H2O</sub>	Carbono Fixo	Voláteis	Cinzas	C	H	N	O
Controlo	Verde	38,81	22,60	76,44	0,87	60	5,52	0,25	33,36
	Seca	1,21	18,23	81,23	0,53	59,1	6,13	2,80	31,44
Série 1	T1	2,2	55,70	43,07	1,22	78,15	4,46	0,44	15,64
	T2	1,28	57,08	41,60	1,32	77,6	4,27	0,38	16,41
Série 2	T3	1,39	74,23	23,70	2,02	85,8	3,58	0,43	8,09
	T4	1,06	35,28	64,37	0,80	67,1	5,33	0,28	26,86
	T5	1,2	40,65	58,47	0,88	70,38	5,25	0,21	23,23
Série 3	T6	2,52	53,36	45,33	1,30	78,38	4,47	0,29	15,5
	T7	0,86	20,68	78,81	0,51	56,15	5,85	0,17	37,27
	T8	0,99	21,79	77,67	0,60	56,51	5,74	0,21	36,89
	T9	0,86	22,01	77,26	0,73	57,46	5,88	0,20	35,665

#### 4.2.1. Teor de Humidade

Os valores do teor de humidade apresentados na tabela 6 são com recurso à análise termogravimétrica (TGA) pois este produz uma maior precisão de resultados. O facto de ter sido utilizada uma balança de precisão, figura 9, apenas serviu para validar a ocorrência de perda de água.

Tal como previsto por Shankar Tumuluru et al., o teor de humidade diminuiu durante o processo de secagem. Após a análise das amostras, foi observado pela figura 15, uma diminuição de cerca de 35% de humidade da biomassa durante o processo. É de realçar, tal como foi referido no Capítulo 3, que a todas as amostras que sofreram o processo de torrefação, foi efetuada uma secagem prévia.



**Figura 15.** Gráfico representativo do teor e humidade das amostras de estilha verde, seca e torreficada (série 1 – T1, T2, T3; série 2 – T4, T5, T6; série 3 – T7; T8, T9), tendo como controlo a estilha verde.

Analisando as amostras torreficadas, verificam-se teores de humidade distintos obtidos para as amostras de diferentes ensaios de torrefação, que se encontram com intervalos de humidade entre 1 e 3 %, tal como antecipado por Shankar Tumuluru et.al. Comparando estes valores com os da amostra seca, notam-se algumas diferenças entre os mesmos. Isto provém quer das suas condições de armazenamento quer pelas condições atmosféricas presentes no período em que amostra de biomassa verde foi recolhida, podendo esta apresentar diferentes valores de humidade iniciais aquando a sua recolha. Este facto, aliado ao fato das condições de pré-secagem, referidas no Capítulo 3, serem constantes justifica que sejam observadas oscilações nos valores obtidos.

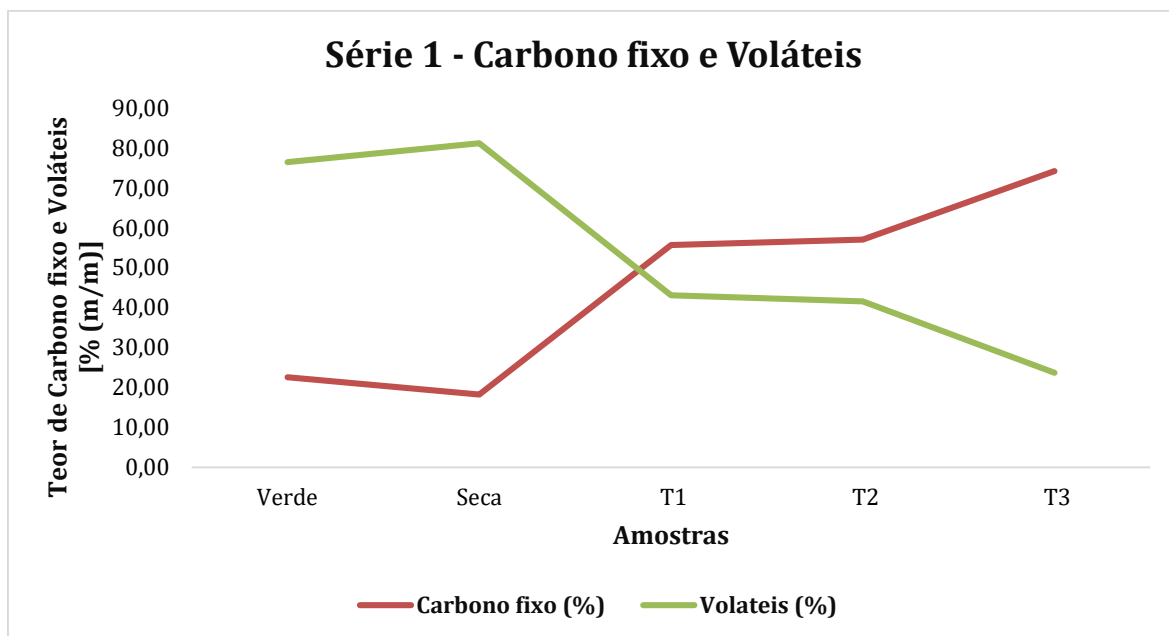
Para além deste fato, estes resultados podem também dever-se à utilização de diferentes tempos de residência das amostras utilizados para as temperaturas referentes ao patamar de secagem durante a torrefação.

#### 4.2.2. Analise Termogravimétrica (TGA)

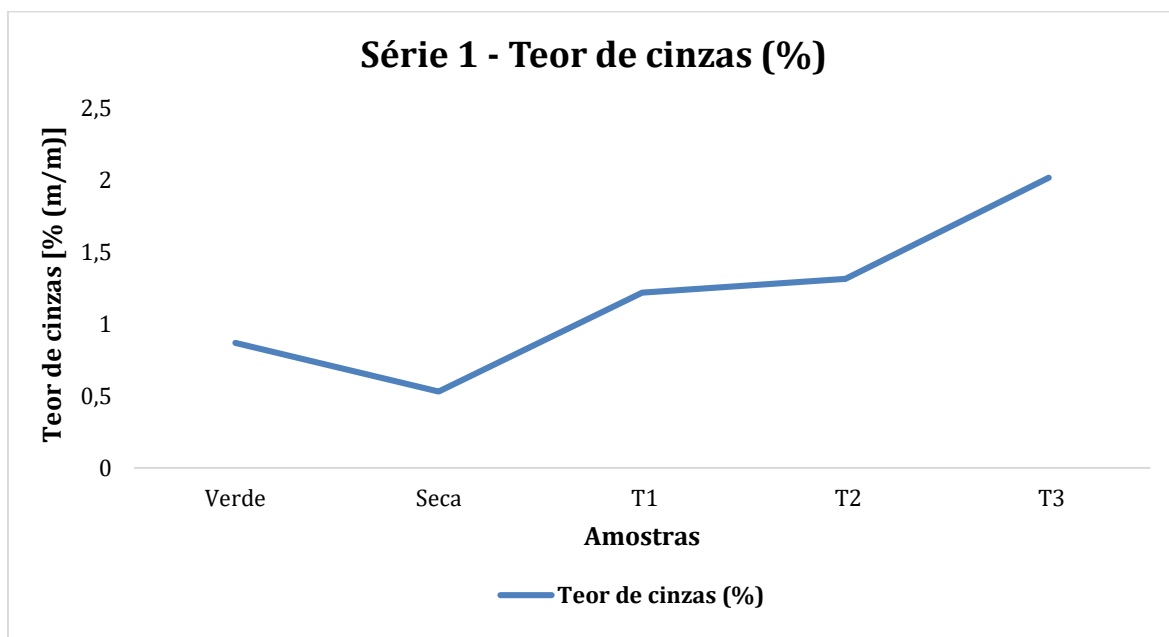
Segundo Nunes et. al, a torrefação provoca um aumento da quantidade de carbono fixo da biomassa, consoante o aumento da intensidade de torrefação. Este efeito verifica-se também no teor de cinzas. No entanto, o mesmo não se verifica para a variação do teor de voláteis. Este efeito em particular, verificou-se nos ensaios de torrefação T1, T2, T3, T4,

T5, T6, como se pode confirmar pela análise dos valores da tabela 6 e nas figuras 17, 18, 19, 20, 21.

A comparação dos resultados foi sempre feita entre a biomassa verde e seca respetivamente.



**Figura 16.** Resultados de análise termogravimétrica de carbono fixo e teor de voláteis da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 1 (T1, T2, T3).



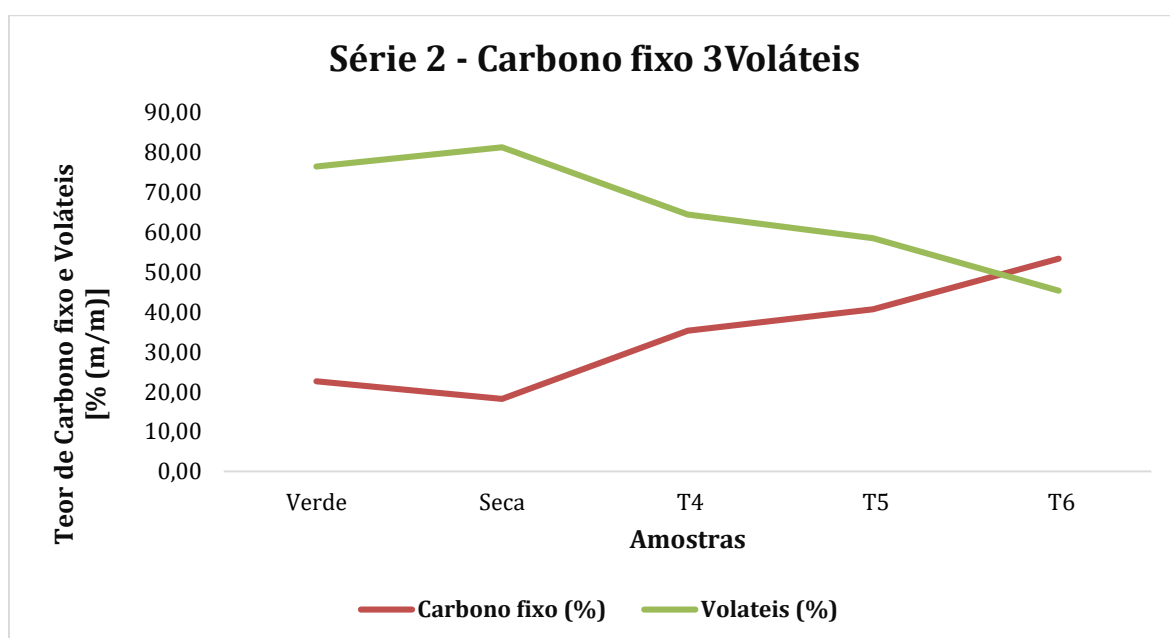
**Figura 17.** Resultados da análise termogravimétrica do teor de cinzas da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 1 (T1, T2, T3).

Pela observação das figuras 16 e 17 é possível estabelecer então uma relação entre a intensidade de torrefação e as variáveis acima referidas, ou seja, quanto maior o grau de torrefação maior será a variação das mesmas.

Quanto ao CF, figura 16, verificou-se que este sofreu um aumento aproximado de 33-37% em T1, 34-38,85% em T2 e 51-56% em T3.

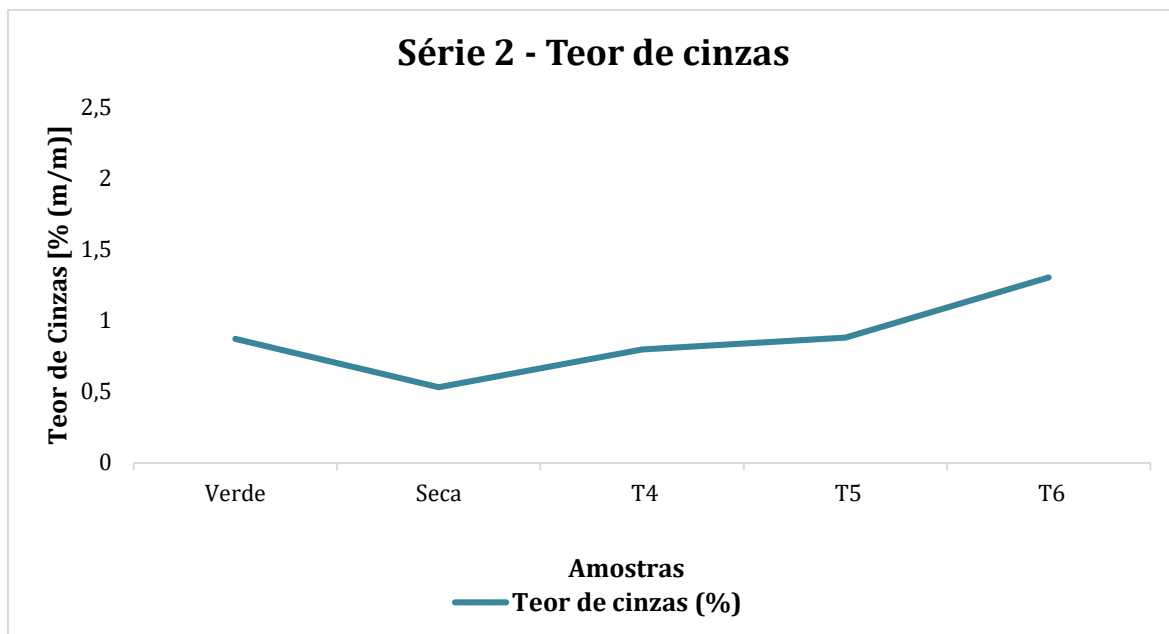
Tal como esperado, o teor de voláteis, figura 16, sofreu uma perda aproximada de 33-38,16% em T1, 34-39,63 em T2 e de 52-57,54% em T3.

No que toca ao teor de cinzas, figura 17, este sofreu um aumento da sua concentração, intensificada pelo grau de torrefação. Foi verificado incremento aproximado de 0,4%-0,7% em T1, 0,5-0,8 em T2, 1-1,5% em T3.



**Figura 18.** Resultados de análise termogravimétrica de carbono fixo e teor de voláteis da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 2 (T4, T4, T5).





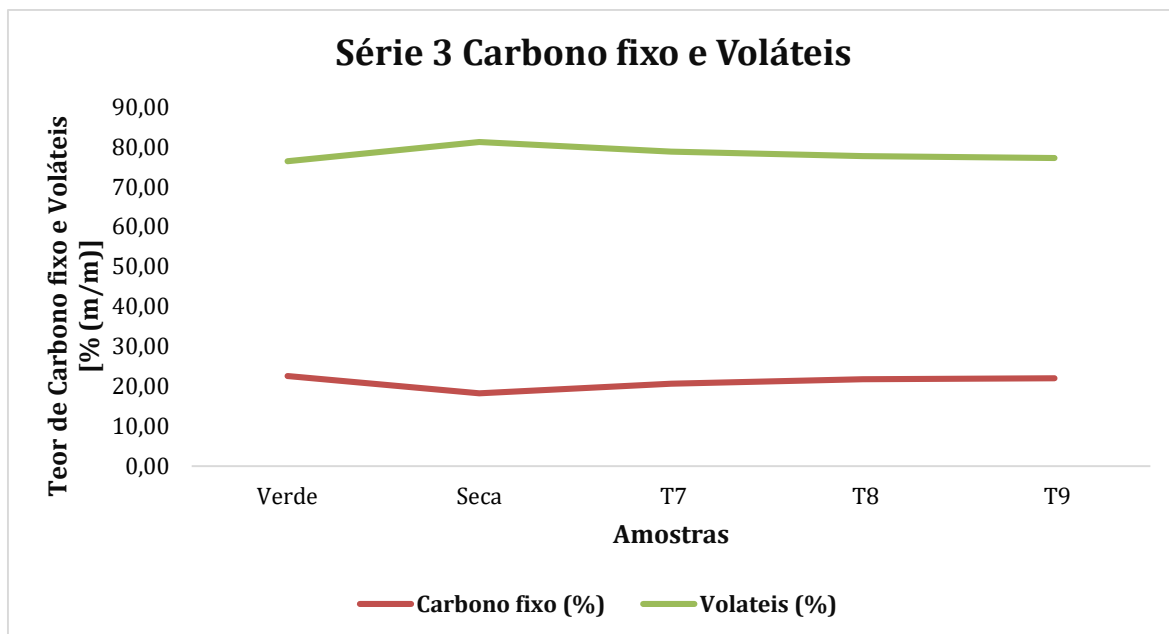
**Figura 19.** Resultados da análise termogravimétrica do teor de cinzas da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 2 (T4, T5, T6).

Na Série 2 foi novamente observada a evolução das variáveis como inicialmente referido, tal como se pode verificar através da análise das figuras 18 e 19.

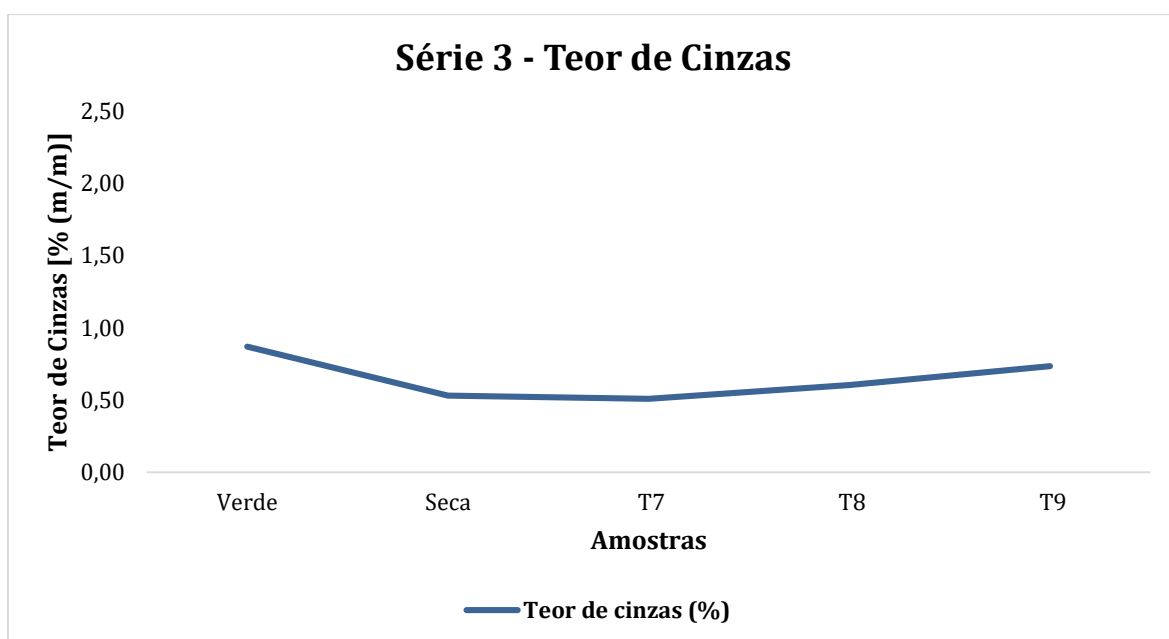
Quanto ao CF, figura 18, verificou-se que este sofreu um aumento aproximado de 12-17% em T4, de 18-22% em T5 e de 30-35 % em T6.

O teor de voláteis, figura 18, sofreu uma perda aproximada de 12-17% em T4, de 18-23% em T5 e de 31-36% em T6.

Quanto ao teor de cinzas foi observado na figura 19 uma diminuição da amostra verde para T4 de 0,07% e um aumento aproximado de 0,3% da amostra seca para T4, um aumento de 0,01%-0,35% em T5, novamente um aumento de 0,4%-0,8% em T6.



**Figura 20.** Resultados de análise termogravimétrica de carbono fixo e teor de voláteis da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 3 (T7, T8, T9).



**Figura 21.** Resultados da análise termogravimétrica do teor de cinzas da amostra de estilha verde, seca e amostras da Série 3 (T7, T8, T9).

Na Série 3 foi observada uma variação pouco acentuada nas distintas amostras, isto associado aos pequenos tempos de residência testados bem como menores temperaturas, tal como pode ser verificado através das figuras 20 e 21.

Quanto ao CF, figura 20 verificou-se que este sofreu uma diminuição de 0,6-2 %, em comparação à amostra verde, relativamente às amostras T7, T8 e T9. No que toca, à comparação com a amostra seca estas amostras sofreram um aumento de 2,5-3,8%.

Para o teor de voláteis, figura 20, observou-se um aumento aproximado de 0,8-2,4% em comparação à amostra verde, para as amostras T7, T8, T9. No entanto, em comparação com a amostra seca estas sofreram uma diminuição de 2,4-4%.

Quanto ao teor de cinzas, figura 21, apesar de não ser tão evidente verifica-se um aumento consoante o grau de torrefação.

Devido ao facto de serem utilizados parâmetros de torrefação menores, a variação dos valores analisados para 3ª série é menor do que para a 1ª e 2ª série. Isto mostra que os parâmetros usados na série 3 são os mínimos necessários para iniciar o processo de torrefação para este procedimento laboratorial.

Por fim, é possível afirmar que os resultados obtidos foram de encontro com a literatura revista. Em algum dos estudos analisados, verifica-se que a torrefação provoca uma diminuição de V(%) em torno de 1,5% a 45%, e um aumento aproximado do teor de CF(%) de 1% – a 40% e do teor de cinzas em cerca de 0,1% - 12% (Chew & Doshi, 2011)(Rodrigues et al., 2018)(W. Chen et al., 2015)(Lu et al., 2012).

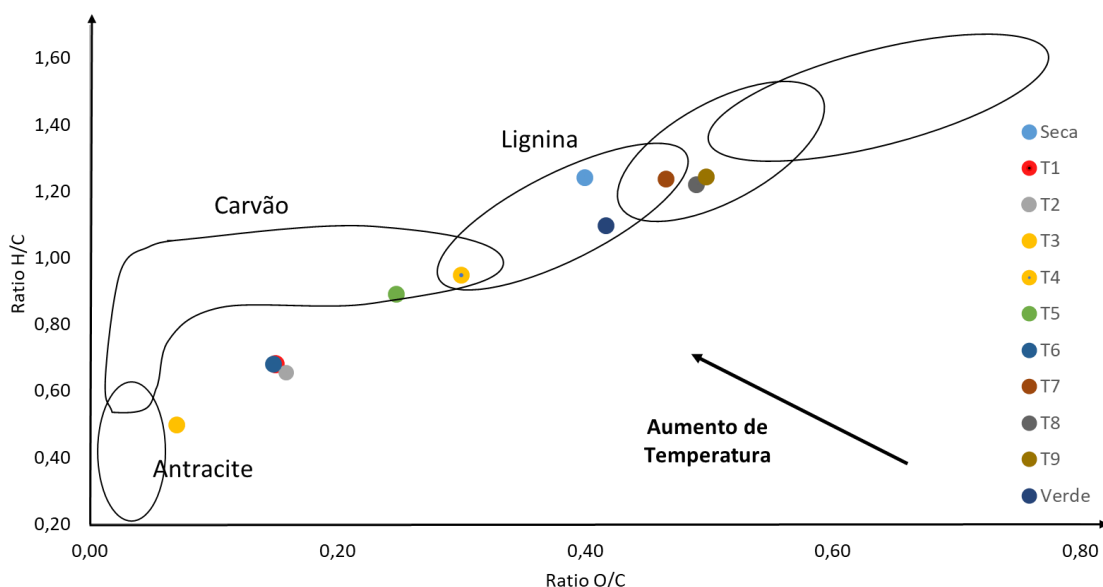
#### **4.2.3. Análise Elementar**

Relativamente à análise elementar, através da análise da tabela 6, verifica-se que os valores registados para a análise CHN não apresentam grandes diferenças em relação às amostras verde e seca, tal como esperado, uma vez que não foram efetuadas modificações às amostras, para além da sua secagem.

Quanto às amostras torrificadas, é possível verificar para todas as amostras um aumento do teor de carbono após a torrefação, quando comparadas com as amostras em seco e em verde. é também possível verificar um aumento do teor de carbono com a intensidade da torrefação, tal como esperado, uma vez que

Verifica-se também uma diminuição da quantidade de hidrogénio consoante a intensidade da torrefação.

Através dos valores obtidos para a análise elementar das amostras, foi possível efetuar o cálculo dos rácios H/C e O/C, construindo assim o Diagrama de Van Krevelen representado na figura 20.



**Figura 22.** Representação grafica de diagrama de Van Krevelen para as amostras de estilha verde, seca e amostras de torrefação série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9).

Através da análise do gráfico é possível distinguir, as três diferentes séries usadas na torrefação, sendo que a série 1 (T1, T2 e T3) foi aquela que sofreu uma maior intensidade de torrefação, tal como já foi referido anteriormente. No diagrama de Van Krevelen estas amostras estão localizadas próximas da zona correspondente a “carvão” e “antracite”, uma vez que apresentam H/C e O/C menores, tal como era de esperar, uma vez que, durante a Carbonização Hidrotérmica ocorre a remoção do oxigénio e do hidrogénio (H), com a obtenção de um produto final no estado sólido com uma relação entre oxigénio e carbono e hidrogénio e carbono menores (van der Stelt et al., 2011). O mesmo acontece para a amostra T6 da série 2, uma vez que foi sujeita às mesmas condições de torrefação que a amostra T3 da série 1.

Já para a série 2 (T4, T5), estas encontram-se na zona do “carvão” ainda que com H/C e O/C superiores. Isto deve-se ao facto de o processo de torrefação efetuado para estas amostras possuir uma intensidade inferior relativamente à série 1.

A série 3 (T7, T8 e T9) apresenta valores de H/C e O/C superiores, relativamente às séries 1 e 2. Isto deve-se ao facto de terem sido usados baixos tempos de residência durante o aumento da temperatura referente à torrefação ( $T = 285\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), que podem não ser suficientes para desencadear o início da torrefação, tabela 5..

Os valores obtidos na análise elementar vão novamente de encontro com a literatura revista. Os rácios de O/C e H/C variam respetivamente entre 0,4-0,8 e 1,2-2 para amostras de biomassa verde ou seca. Já após torrefação os mesmos variam entre 0,1-0,7 e 0,7-1,6 respetivamente (W. Chen et al., 2015)(Lu et al., 2012)

#### 4.2.4. Poder calorífico

Tal como referido anteriormente o PC das amostras foi calculado através dos valores de carbono fixo, voláteis e cinzas obtidos através da sua análise Termogravimétrica. Os resultados obtidos encontram-se representados na tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados obtidos para o poder calorífico das Séries 1, 2 e 3.

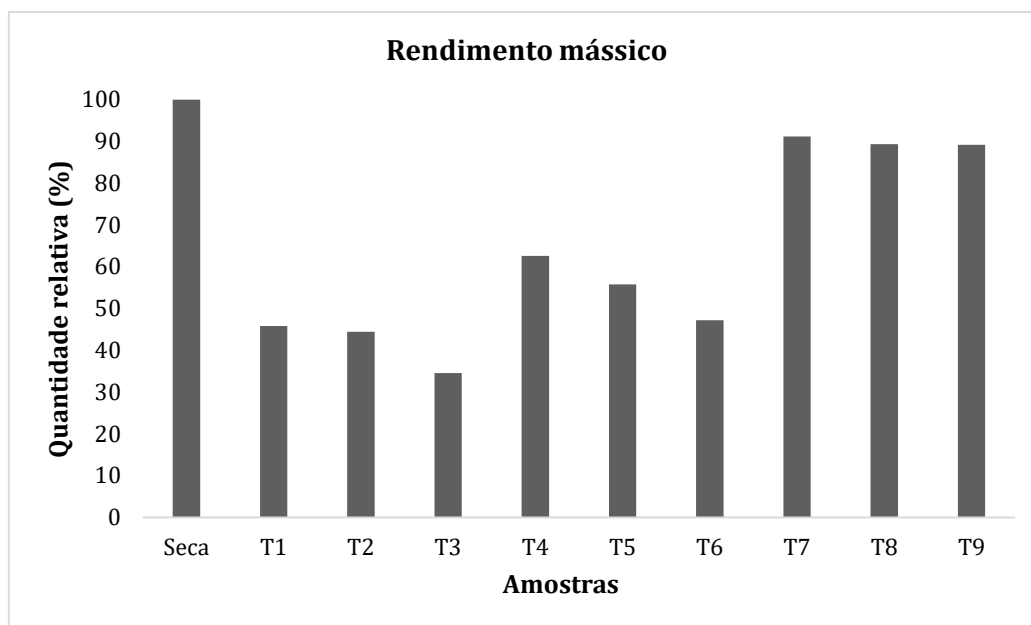
	1ª Série			2ª Série			3ª Série				
	Verde	Seca	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
PCS (MJ/kg)	19,90	19,11	26,35	26,60	29,85	22,50	23,48	25,93	19,60	19,81	19,82
Ganho (%)	-		37,9	39,2	56,3	17,8	22,9	35,7	2,6	3,7	3,7

Através da análise da tabela 7, pode verificar-se um aumento do poder calorífico entre 2,6% a 56,3% em todas amostras de torrefação, quando comparadas com as amostras seca. Este facto, vai de encontro ao referido por Chew et. al, que refere um aumento do poder calorífico até 58% após a torrefação.

#### 4.2.5. Rendimento Mássico e Energético, Densidade Energética

##### Rendimento Mássico

Através da diferença entre a massa inicial das amostras (antes da torrefação) e da sua massa final (após a torrefação) foi calculado o rendimento em massa obtido para cada um dos ensaios, cujos resultados estão representados na figura 23.



**Figura 23.** Gráfico representativo do rendimento mássico obtido para estilha seca e amostras de torrefação a série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9), tendo como controlo a amostra seca.

Para todas as amostras, é possível verificar uma perda de massa provocada pelo processo de torrefação, através da análise da figura 23.

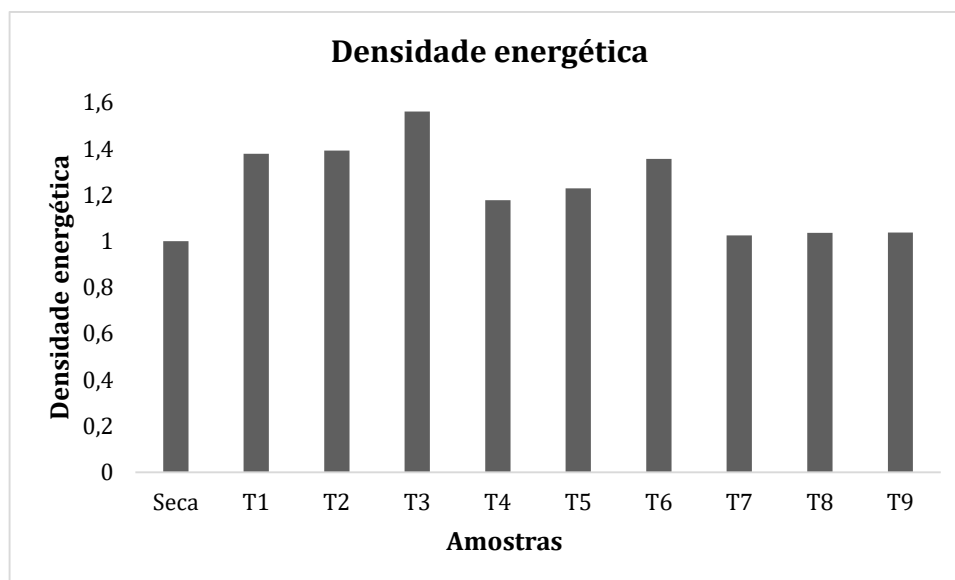
Esta perda é mais acentuada para a série 1 (T1, T2 e T3), superiores a 50%, uma vez que para estas amostras o processo de torrefação foi mais intenso.

Relativamente à série 2 (T4, T5 e T6) registou-se igualmente uma perda de massa, de cerca de 40% a 50% provocada pela torrefação, no entanto menos acentuada que na série 1.

Na série 3 (T7, T8 e T9) foram observadas as menores perdas de massa, inferiores a 11%, o que indica novamente que estes foram sujeitos a intensidades de torrefação muito baixas.

### Densidade Energética

A partir dos valores de PCS obtidos para a amostra controlo (biomassa seca) e das amostras final (após a torrefação) foi possível calcular a densidade energética para cada uma delas, cujos resultados se apresentam na figura 24.



**Figura 24.** Gráfico representante da densidade energética obtido para estilha seca, série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9), tendo como controlo a amostra seca.

Com a figura 24 é possível verificar que existe uma relação direta entre a perda de massa o aumento da densidade energética tal como referido por Bergman & Kiel, 2005.

Sendo a série 1 a que sofreu uma maior intensidade de torrefação, tal como seria de esperar, foi a que apresentou uma maior densidade energética.

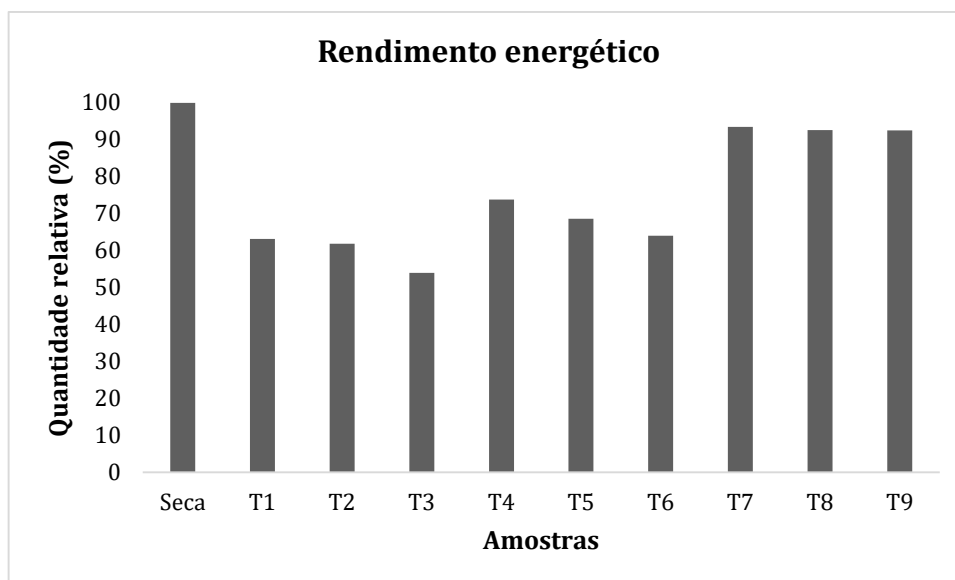
A série 2, apesar de não ser tão acentuada, apresenta um aumento da sua densidade energética.

Relativamente a série 3 novamente esta não apresenta oscilações significativas na sua densidade energética.

Uma vez que a densidade energética está relacionada com o poder calorífico das amostras é de esperar que as que apresentam um maior valor energético são as que possuem uma densidade energética superior.

### Rendimento Energético

Por último foi efetuada uma avaliação o rendimento energético de todas as amostras, representado na figura 25.



**Figura 25.** Representação gráfica do rendimento energético obtido para estilha seca, série 1 (T1, T2, T3), série 2 (T4, T5, T6) e série 3 (T7, T8, T9), tendo como controlo a amostra seca.

Tal como esperado, o rendimento energético diminui conforme a intensidade de torrefação, figura 25. Isto deve-se ao facto de, apesar de o aumento da torrefação provocar um aumento da densidade energética das amostras, estas sofreram uma elevada perda de massa o que as torna menos eficientes energeticamente. Ou seja, apesar de uma amostra de biomassa torrificada ter um poder calorífico superior à biomassa verde, é necessária a utilização de maiores quantidades de biomassa torrificada para obter a mesma eficiência energética.



# Capítulo 5

---



## **Capítulo 5: Conclusões e trabalho futuro**

Neste trabalho foi criado um procedimento experimental para produção de amostras de biomassa torreficada. Ao longo do desenvolvimento deste estudo foi necessário ter em conta os parâmetros de torrefação usados, tais como a temperatura e o tempo de residência uma vez que estes foram cruciais para a obtenção de amostras de torrefação de semelhante qualidade em comparação com amostras obtidas por reatores laboratoriais.

Tanto para as amostras de estilha verde e seca bem como para as amostras de torrefação foram analisadas as propriedades de teor de humidade, teor de carbono fixo, teor de voláteis, teor de cinzas, poder calorífico, rendimento mássico e energético e densidade energética. Os seus resultados mostram que é possível obter amostras de torrefação semelhante às de estudos desenvolvidos através do uso de reatores. Mostram ainda que as propriedades analisadas estão diretamente relacionadas com a intensidade de torrefação que, por sua vez, depende dos parâmetros utilizados aquando da definição deste protocolo.

O acompanhamento visual da intensidade de torrefação das amostras foi importante no sentido da previsão e confirmação dos resultados obtidos pela caracterização química das amostras.

A análise química das amostras aponta resultados mais apelativos no sentido de obter amostras com características semelhantes às obtidas em estudos anteriores, tal como foi mencionado.

A qualidade dos resultados obtidos também é a ideal para corroborar a qualidade do protocolo sugerido, uma vez que foi possível obter amostras com propriedades consideráveis para as 3 séries, ainda que fossem usadas intensidades de torrefação distintas, provocadas por parâmetros variados. Apesar de serem utilizados parâmetros de torrefação menores para a série 3, a variação dos valores analisados mostra que os parâmetros usados para esta série são os mínimos necessários para iniciar o processo e torrefação para este procedimento laboratorial. Isto também permite concluir que o tempo de residência é o parâmetro que mais afeta a intensidade da torrefação.

Em termos de perspetivas futuras, o desenvolvimento da torrefação pode ser utilizado como uma base para o desenvolvimento de outras tecnologias, tais como a captação de hidrogénio a partir da biomassa torreficada, para este ser utilizado para produção de gás síntese.

Uma vez que existe vasta variedade de tipos de biomassa e que estes diferem entre si tanto na sua composição estrutural como química, no futuro poderão ser utilizadas

diferentes amostras de diferentes espécies de modo a comprovar a eficácia do procedimento desenvolvido.

## Referencias

- Acharya, B., Dutta, A., & Minaret, J. (2015). Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*.  
<https://doi.org/10.1016/j.seta.2015.08.003>
- Acharya, B., Sule, I., & Dutta, A. (2012). A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2(4), 349–369.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-012-0058-y>
- Agar, D., & Wihersaari, M. (2012). Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources - Key properties for its use in co-firing with fossil coal - Their status. *Biomass and Bioenergy*, 44, 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.05.004>
- Almeida, G., Brito, J. O., & Perré, P. (2010). Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology*, 101(24), 9778–9784.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.026>
- Álvarez, A., Nogueiro, D., Pizarro, C., Matos, M., & Bueno, J. L. (2018). Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. *Energy*, 158, 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.009>
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.002>
- Basu, P., Kulshreshtha, A., & Acharya, B. (2017). An Index for Quantifying the Degree of Torrefaction. *BioResources*, 12(1), 1749–1766.  
<https://doi.org/10.15376/biores.12.1.1749-1766>
- Batidzirai, B., Mignot, A. P. R., Schakel, W. B., Junginger, H. M., & Faaij, A. P. C. (2013). Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. *Energy*, 62, 196–214. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.09.035>
- Bergman, P., Boersma, A., Kiel, J., Prins, M. J., Ptasiński, K., & Janssen, F. J. (2005). Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. *2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, a, 78–82.
- Bergman, P. C. a., & Kiel, J. H. a. (2005). Torrefaction for biomass upgrading. *Proc. 14th European Biomass Conference, Paris, France*, (October), 17–21.
- Bergman, P. C. a, Boersma, a R., Zwart, R. W. R., & Kiel, J. H. a. (2005). Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. *Energy Research Centre of the Netherlands ECN ECNC05013*, (July), 71. <https://doi.org/ECN-C--05-013>
- Brachi, P., Miccio, F., Miccio, M., & Ruoppolo, G. (2016). Torrefaction of Tomato Peel Residues in a Fluidized Bed of Inert Particles and a Fixed-Bed Reactor. *Energy and Fuels*, 30(6), 4858–4868. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00328>
- Chen, D., Gao, A., Cen, K., Zhang, J., Cao, X., & Ma, Z. (2018). Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion and Management*, 169(February), 228–237.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
- Chen, W. H., & Kuo, P. C. (2011). Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy*, 36(2), 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.036>
- Chen, W. H., Wang, C. W., Kumar, G., Rousset, P., & Hsieh, T. H. (2018). Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust analyzed by Py-GC/MS. *Bioresource Technology*, 259(February), 469–473.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.033>
- Chen, W., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction , densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847–866.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
- Chew, J. J., & Doshi, V. (2011). Recent advances in biomass pretreatment - Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4212–4222. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017>
- De Oliveira Matias, J. C., & Devezas, T. C. (2007). Consumption dynamics of primary-energy sources: The century of alternative energies. *Applied Energy*, 84(7–8), 763–770.

- <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.01.007>
- De Siqueira Ferreira, S., Nishiyama, M. Y., Paterson, A. H., & Souza, G. M. (2013). Biofuel and energy crops: High-yield Saccharinae take center stage in the post-genomics era. *Genome Biology*, 14(6). <https://doi.org/10.1186/gb-2013-14-6-210>
- Demirbas, A. (2009). Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2782–2801. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.035>
- Esteves, B., Marques, A. V., Domingos, I., & Pereira, H. (2007). Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*, 41(3), 193–207. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0099-0>
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2017). Biomass sources for thermal conversion. Techno-economical overview. *Fuel*, 195(x), 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.063>
- Grigianti, M., & Antolini, D. (2014). Experimental results of mass and energy yield referred to different torrefaction pathways. *Waste and Biomass Valorization*, 5(1), 11–17. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9205-3>
- Gul, S., Ramzan, N., Hanif, M. A., & Bano, S. (2017). Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128(November), 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.001>
- Ho, S. H., Zhang, C., Chen, W. H., Shen, Y., & Chang, J. S. (2018). Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. *Bioresource Technology*, 264(May), 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.047>
- Isa, K. M., Daud, S., Hamidin, N., Ismail, K., Saad, S. A., & Kasim, F. H. (2011). Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). *Industrial Crops and Products*, 33(2), 481–487. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.024>
- Jorge, L., Nunes, R., Carlos, J., Matias, D. O., & Paulo, J. (2018). Torrefaction of Biomass for Energy Applications From Fundamentals to Industrial Scale Torrefaction of Biomass for Energy Applications, 809462.
- Joshi, Y., De Vries, H., Woudstra, T., & De Jong, W. (2015). Torrefaction: Unit operation modelling and process simulation. *Applied Thermal Engineering*, 74, 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.059>
- Junsatien, W., Soponpongpiat, N., & Phetsong, S. (2013). Torrefaction reactors. *Journal of Science and Technology MSU*, 32(1).
- KUMAR, G., PANDA, A. K., & SINGH, R. (2010). Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38(2), 162–167. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60028-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60028-X)
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C. J., & Sokhansanj, S. (2012). Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, 103(1), 453–458. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.009>
- Lipinsky, E. S., Arcate, J. R., & Reed, T. B. (2002). Enhanced wood fuels via torrefaction. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 47(1), 408–409.
- Lu, K. M., Lee, W. J., Chen, W. H., Liu, S. H., & Lin, T. C. (2012). Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, 123, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.096>
- Medic, D., Darr, M., Shah, A., Potter, B., & Zimmerman, J. (2012). Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*, 91(1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.019>
- Milbrandt, A. R., Heimiller, D. M., Perry, A. D., & Field, C. B. (2014). Renewable energy potential on marginal lands in the United States. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.079>
- Miodrag Belosevic, M. G. E. D. Z. S. J. R. B. (2014). Degradation of Alizarin Yellow R using UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. *Environmental Science & Technology*, 33(2), 482–489. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Mola-Yudego, B., Dimitriou, I., Gonzalez-Garcia, S., Gritten, D., & Aronsson, P. (2014). A conceptual framework for the introduction of energy crops. *Renewable Energy*, 72, 29–38.

- <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.06.012>
- Nunes, L. J. R., Matias, J. C. O., & Catalão, J. P. S. (2014). A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 153–160.
- Pang, S., & Mujumdar, A. S. (2010). Drying of woody biomass for bioenergy: Drying technologies and optimization for an integrated bioenergy plant. *Drying Technology*, 28(5), 690–701. <https://doi.org/10.1080/07373931003799236>
- Pecha, B., & Garcia-Perez, M. (2015). *Bioenergy*. *Bioenergy*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407909-0.00026-2>
- Peng, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S., & Lim, C. J. (2013). Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel*, 111, 411–421. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.048>
- Phanphanich, M., & Mani, S. (2011). Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource Technology*, 102(2), 1246–1253. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.028>
- Prins, M. J., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2006a). Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(1), 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.002>
- Prins, M. J., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. J. G. (2006b). Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(1), 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.01.001>
- Proskurina, S., Heinimö, J., Schipfer, F., & Vakkilainen, E. (2017). Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renewable Energy*, 111, 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.015>
- Rodrigues, A., Loureiro, L., & Nunes, L. J. R. (2018). Torrefaction of woody biomasses from poplar SRC and Portuguese roundwood: Properties of torrefied products. *Biomass and Bioenergy*, 108(August 2017), 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.11.005>
- Rousset, P., Aguiar, C., Labbé, N., & Commandré, J. M. (2011). Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresource Technology*, 102(17), 8225–8231. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.093>
- Rousset, P., Aguiar, C., Volle, G., Anacleto, J., & De Souza, M. (2013). Torrefaction of Babassu: A potential utilization pathway. *BioResources*, 8(1), 358–370. <https://doi.org/10.15376/biores.8.1.358-370>
- Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262–2289. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- Shankar Tumuluru, J., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., & Boardman, R. D. (2011). REVIEW: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, 7(5), 384–401. <https://doi.org/10.1089/ind.2011.7.384>
- Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Bridgwater, A. V., & Fang, M. X. (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88(6), 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.034>
- Sheng, C., & Azevedo, J. L. T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28(5), 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>
- Singh, K., & Zondlo, J. (2017). Characterization of fuel properties for coal and torrefied biomass mixtures. *Journal of the Energy Institute*, 90(4), 505–512. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.05.012>
- Singh, R., Krishna, B. B., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2016). Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.117>
- Strezov, V., Evans, T. J., & Hayman, C. (2008). Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schum) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresource Technology*, 99(17), 8394–8399. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.039>
- Tran, K. Q., Luo, X., Seisenbaeva, G., & Jirjis, R. (2013). Stump torrefaction for bioenergy application. *Applied Energy*, 112(January 2005), 539–546. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.053>
- Uslu, A., Faaij, A. P. C., & Bergman, P. C. A. (2008). Pre-treatment technologies, and

- their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, 33(8), 1206–1223. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.03.007>
- Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasinski, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3748–3762. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>
- Vassilev, S. V., Vassileva, C. G., & Vassilev, V. S. (2015). Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.050>
- Wang, M. J., Huang, Y. F., Chiueh, P. T., Kuan, W. H., & Lo, S. L. (2012). Microwave-induced torrefaction of rice husk and sugarcane residues. *Energy*, 37(1), 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.11.053>
- Xin, S., Mi, T., Liu, X., & Huang, F. (2018). Effect of torrefaction on the pyrolysis characteristics of high moisture herbaceous residues. *Energy*, 152, 586–593. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.104>



Review

# Future Perspectives of Biomass Torrefaction: Review of the Current State-Of-The-Art and Research Development

Jorge Miguel Carneiro Ribeiro <sup>1</sup>, Radu Godina <sup>2</sup>, João Carlos de Oliveira Matias <sup>1,3</sup>  
and Leonel Jorge Ribeiro Nunes <sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup> DEGEIT—Department of Economics, Management, Industrial Engineering and Tourism, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal; radugodina@gmail.com (J.M.C.R.); jmatias@ua.pt (J.C.d.O.M.)

<sup>2</sup> C-MAST—Centre for Aerospace Science and Technologies—Department of Electromechanical Engineering, University of Beira Interior, 6201-001 Covilhã, Portugal; rd@ubi.pt

<sup>3</sup> GOVCOPP—Research Unit on Governance, Competitiveness and Public Policies, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

\* Correspondence: leonelnunes@ua.pt

Received: 31 May 2018; Accepted: 4 July 2018; Published: 5 July 2018



**Abstract:** The growing search for alternative energy sources is not only due to the present shortage of non-renewable energy sources, but also due to their negative environmental impacts. Therefore, a lot of attention is drawn to the use of biomass as a renewable energy source. However, using biomass in its natural state has not proven to be an efficient technique, giving rise to a wide range of processing treatments that enhance the properties of biomass as an energy source. Torrefaction is a thermal process that enhances the properties of biomass through its thermal decomposition at temperatures between 200 and 300 °C. The torrefaction process is defined by several parameters, which also have impacts on the final quality of the torrefied biomass. The final quality is measured by considering parameters, such as humidity, heating value (HV), and grindability. Studies have focused on maximizing the torrefied biomass' quality using the best possible combination for the different parameters. The main objective of this article is to present new information regarding the conventional torrefaction process, as well as study the innovative techniques that have been in development for the improvement of the torrefied biomass qualities. With this study, conclusions were made regarding the importance of torrefaction in the energy field, after considering the economic status of this renewable resource. The importance of the torrefaction parameters on the final properties of torrefied biomass was also highly considered, as well as the importance of the reactor scales for the definition of ideal protocols.

**Keywords:** renewable energy; biomass; torrefaction; grindability; rotary reactor

## 1. Introduction

Currently, fossil fuels, such as oil, natural gas, and coal, represent the primary energy sources existent on the planet. However, these resources are limited and their shortage is predicted for the next 50 years [1–5]. Other than their potential shortage, fossil fuels contribute considerably to negative environmental impacts. Therefore, reductions in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions, one of the main

gases responsible for greenhouse effects (GHG), through the use of renewable energy sources, is a main target, with goals to reduce GHGs emissions from 1990 to 2030 by 40% and to reduce GHGs emissions by 80–95% by 2050 [5–9].

*Sustainability* **2018**, *10*, 2323; doi:10.3390/su10072323 [www.mdpi.com/journal/sustainability](http://www.mdpi.com/journal/sustainability)

With the advent of the concept of sustainability, the idea of using natural resources to meet the needs of the present without compromising on the satisfaction of future needs has become a first priority [10–12]. One of the mechanisms developed for better conservation efficiency is the use of renewable energy sources that have little or no direct impact on the environment. The use of renewable energy is important because of the economic factor, where the use of cheaper resources for energy production favors the preservation of the environment, since most use natural, abundant, and reusable means for the production of electric energy [13–15]. The demand for ecologically acceptable substitutes for fossil fuels has been accelerated both by increasing the use of renewable energy sources and by predicting the declining supply of non-renewable energy. Biomass is considered the oldest energy source, and its energy (bioenergy) is becoming more and more promising due to a set of characteristics that allow the substitution of fossil fuels, thus, reducing GHG emissions [16–18].

The composition of biomass includes cellulose, hemicellulose, and lignin, thus, comprising of these main components and other organic and inorganic components, such as minerals, that are present in lower quantities [19]. The mass percentages of the three main components of biomass depend on its origin [20]. Due to their different structural compositions, cellulose and hemicellulose have different behaviors during thermal decomposition. In general, the thermal decomposition temperature (TDT) of hemicellulose is smaller, occurring in temperatures between 220 and 315 °C whereas cellulose decomposes between 315 and 400 °C. Lignin has a more gradual thermal decomposition, with its TDT fluctuating between 160 and 900 °C [20]. Biomass derived energy can be used directly, but can also be converted to a secondary energy resource through a chain of thermal and biochemical processes, such as gasification, torrefaction, liquefaction, pyrolysis, anaerobic digestion, fermentation, and transesterification [2,16,21].

Some of the problems associated with the energy production of biomass in its original form when in comparison with fossil fuels are its lower density, higher moisture content, and hydrophilic nature, which cause its HV to decrease, making it difficult to use biomass for large scale productions [3,22,23]. All these parameters influence the logistics of the energy production process using biomass, as well as its energetic efficiency [24].

Torrefaction is one of several processes of biomass improvement, thus, modifying its physical and chemical composition. This process consists of the slow heating of biomass through a range of temperatures between 200 and 300 °C in a controlled atmosphere without the presence of oxygen (O), [24]. Torrefaction enhances the performance of biomass during co-combustion and gasification [25–27].

Presently, there are several studies regarding the effects of different torrefaction parameters on the final physical and chemical composition of biomass for energy production [2,22,24,28].

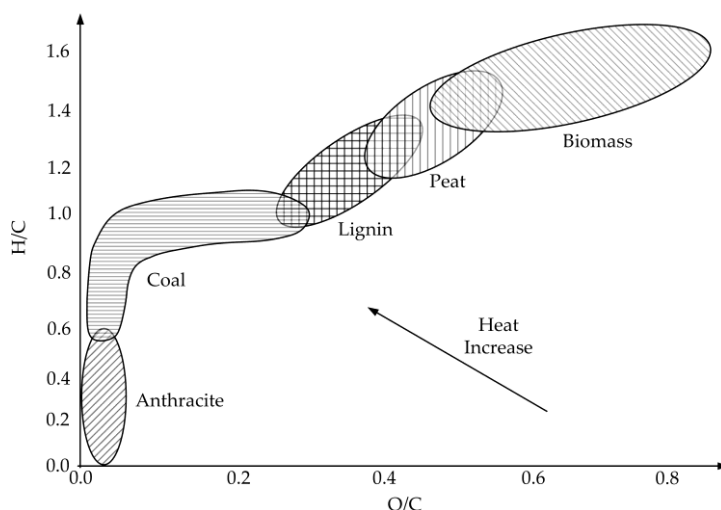
There are also innumerable studies showing the importance of laboratory scale reactors for the development of ideal protocols to mimic when using other scales, such as pilot and commercial. Laboratory scale reactors are considered the most important due to their price, which is considerably lower than in other scales, allied with the fact that this scale is enough to define the right parameters to use even when applying them to different scales [29].

In this article, such studies are summarized and reviewed to study the concept of torrefaction and the current and innovative attempts to improve the outcomes of this process, specifically, the quality of torrefied biomass using different techniques and the different sources of raw biomass.

## 2. Torrefaction Process

As was previously mentioned, torrefaction (specifically, dry torrefaction) consists of a thermal treatment of biomass, where biomass is heated in a non-oxidizing atmosphere to improve the biomass' energy density through the increase of its HV and hydrophobicity [16,30–32].

Taking into account a more chemical approach, the principle of this process rests on the removal of oxygen (O) and hydrogen (H), with the production of a final solid product with lower oxygen-carbon (O/C) and hydrogen-carbon (H/C) ratios as shown in Figure 1 [2,33].

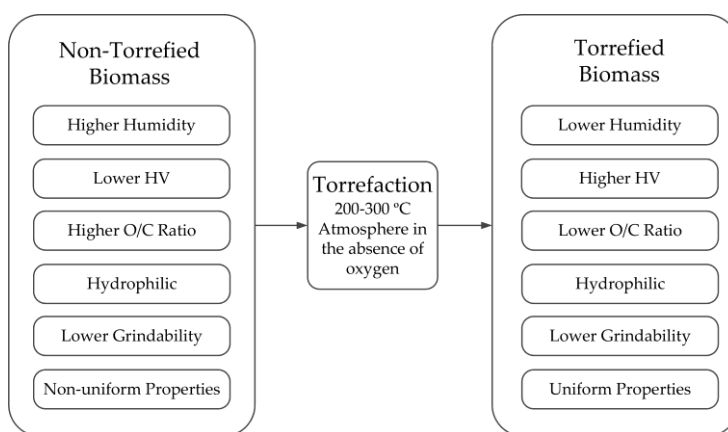


**Figure 1.** van Krevelen diagram (adapted from [33]).

Several studies have proven that after the torrefaction process, biomass properties are extensively modified and improved [2,34–37].

This type of thermal treatment not only destroys the fibrous nature of biomass and, consequently, its tenacity, but also increases its HV [2,16]. Torrefaction also increases the hydrophobicity of biomass, which means that biomass becomes more resistant to water adsorption, resulting in an improvement in the control of storage conditions due to the fact that torrefied biomass is more resistant to bacterial and fungi attacks, and, thus, more resistant to rotting [2]. During its torrefaction, biomass suffers mass loss, maintaining, however, its energy yield [19].

Other properties, such as O/C and grindability, allied with the fact that the characteristics of torrefied biomass are more uniformly distributed, make biomass more appealing when compared with non-torrefied biomass, as can be observed in Figure2[16].



**Figure 2.** Schematic representation of biomass characteristics compared with torrefied biomass characteristics.

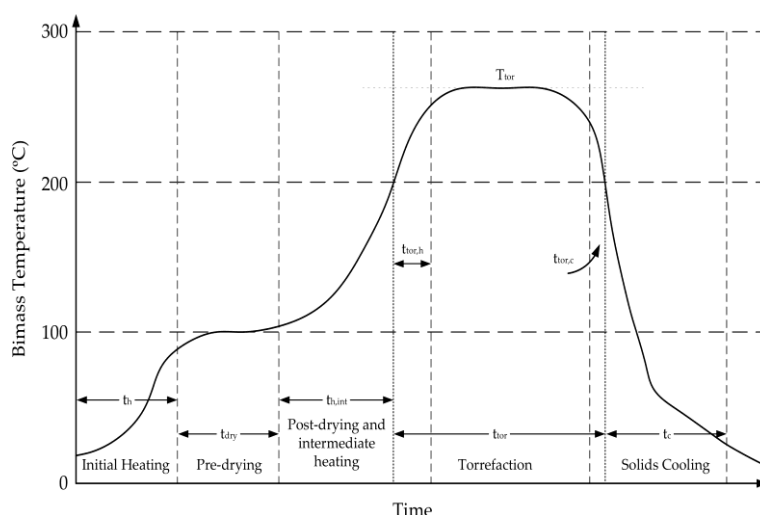
### 2.1. Torrefaction Process

The torrefaction process (dry torrefaction) can be divided into distinct phases: Heating, drying, torrefaction, and cooling [2]. According to Bergam et al. (2005), the drying process is subdivided into two phases, making torrefaction a process comprised of five different phases, as explained in Table1[38].

**Table 1.** Description of the different torrefaction phases (adapted from [38]).

Phases	Description
<b>1. Heating</b>	Biomass is heated until the drying temperature is obtained and the biomass' humidity starts to evaporate.
<b>2. Pre-drying</b>	Occurs at 100 °C when the free water present on biomass evaporates at a stable temperature.
<b>3. Post-drying</b>	The temperature is increased until it reaches 200 °C. The remaining water present on biomass chemical bonds is completely evaporated. This phase is responsible for mass loss due to the evaporation of several biomass components.
<b>4. Torrefaction</b>	Main phase of the torrefaction process. It occurs at 200 °C and is responsible for the main mass lost. The torrefaction temperature (TT) is given by the maximum stable temperature used during the process.
<b>5. Cooling</b>	The final product is cooled down to a temperature below 200 °C, which is the temperature of wood auto-ignition, before it contacts the air and until room temperature is reached.

Figure 3 represents the different stages of biomass heating during the torrefaction process, starting at room temperature until the TT is reached ( $T_{tor}$ ), followed by cooling.



**Figure 3.** Schematic description of the different torrefaction stages (adapted from [38]). Where  $t_h$  represents the time for drying to start;  $t_d$  represents the time for drying;  $t_{h,int}$  is the intermediate heating time from drying to torrefaction;  $t_{tor}$  is the reaction time at the desired torrefaction temperature,  $T_{tor}$ ;  $t_{tor,c}$  is the cooling time from the desired  $T_{tor}$  to 200 °C; and  $t_c$  is the cooling time to room temperature.

## 2.2. Parameters that Influence the Torrefaction Process

There are a wide range of parameters that influence not only the torrefaction process, but also the final product characteristics. These parameters include the temperature and residence time, heating rate, operating atmospheric composition, controlling of the torrefaction process instability, and the type of reactor.

Although there are not many studies regarding the optimization of such parameters, the ideal process would be determined by their combination, while trying to maximize the quality of the torrefied biomass production, depending on the type of biomass in use [38,39].

### 2.2.1. Temperature and Residence Time

The perception of biomass components, as well as its chemical composition, enables the study of biomass behavior during the heating processes [22]. The exposure of biomass to high temperatures leads to thermal degradation of its physical structure and, thus, to mass loss. The degradation of

biomass depends on the duration of heating and the maximum temperature obtained [40]. The different components of biomass have distinct characteristics and, therefore, behave in various ways, depending on their origin, and also interact differently depending on the thermal process and its temperature [22].

Other variables that influence the torrefaction process also take part in the changes that occur to the composition and structure of biomass, such as particle size, heating rate, and pressure [41].

Residence time mainly affects the decomposition of hemicellulose, whereas cellulose loses mass depending on the reaction time [38].

The final product characteristics are more affected by temperature than residence time. Temperature defines the kinetics of the torrefaction reaction while residence time affects process characteristics, but only during some temperature ranges [42,43].

#### 2.2.2. Heating Rate

The heating rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) used during the torrefaction process influences the secondary degradation reactions, which affect the final solid, liquid, and gas product distribution ([44], 2018).

Strezov et al. observed that the energy yield of liquid pyrolysis of *Pennisetum purpureum* is higher when the heating rate is also higher whereas coal does not suffer any changes. The main reason for the distribution of reaction products is the reduction of the number of secondary reactions when using higher heating rates [45].

Kumer et al. also suggested that by increasing the heating rate, there would be a reduction of the effects of heat and mass transfers between particles [46].

#### 2.2.3. Operating Atmospheric Composition

The torrefaction process can be affected by the gas flow used during the process [47]. This occurs due to the secondary interactions between the gases of the torrefaction process, such as water vapor, air, and other atmospheric compounds [48].

According to several studies, carbon monoxide (CO) is the main gas released during the torrefaction process and it is formed during a secondary reaction between water vapor ( $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ),  $\text{CO}_2$  and solid torrefaction products when the temperature increases [42,43]. The minerals present in biomass can also serve as catalysts for this reaction [44], hence, the ratio between  $\text{CO}_2$  and CO decreases with a higher residence time [42,43].

There are no substantial changes in biomass reactivity depending on the  $\text{O}_2$  presence in the atmosphere, nor substantial changes in the solid reaction products [49].

#### 2.2.4. Controlling Torrefaction Process Instability

Temperature is one of the most influential parameters of the torrefaction process and, therefore, the most substantial to control. There are some difficulties associated with controlling the torrefaction process' temperature, which influences the inertia of the process, making it faster or slower. To maintain the quality of the final torrefaction products, it is of essence to keep temperature conditions as stable as possible [44].

It is also important to consider that, during the torrefaction process, the emission of volatile compounds, both non-condensable and condensable, occurs. In case their removal does not occur, especially the removal of condensable products, the cooling process will promote the formation of tar and other hydrocarbon-based compounds that can interfere with the self-ignition of torrefied biomass due to their low ignition temperature [44].

Condensable compounds originate from biomass with higher contents of condensable materials. One solution for this problem would be the implementation of a pre-treatment protocol for biomass to reduce the compounds released during the torrefaction process [44].

### 2.2.5. Type of Reactor

Using green biomass for combustion processes has many disadvantages, such as its instability during this process due to the humidity and size of the reactor chamber [29].

The types of reactors used can have three distinct scales: Pilot, commercial, and laboratory [29].

The laboratory scale reactors are considered the most important reactors for the development of studies to test parameters of the torrefaction process for later applications on the pilot and commercial scales [50]. This type of torrefaction reactor can be subdivided into four types: (i) Fixed bed torrefaction reactor, (ii) microwave torrefaction reactor, (iii) rotary drum reactor, and (iv) fluidized bed torrefaction reactor [29].

#### (i) Fixed bed torrefaction reactor

The fixed bed torrefaction reactor is considered the simplest reactor. The fixed amount of raw biomass is filled inside the reactor and is heated by heat conduction from the electrical heater around the surface of the reactor [29].

#### (ii) Microwave reactor

The microwave torrefaction reactor uses high frequency electromagnetic waves, namely microwaves. These microwaves create a vibration of water molecules inside the biomass, resulting in an increase of its temperature. Wang et al. constructed and tested the microwave reactor in [51].

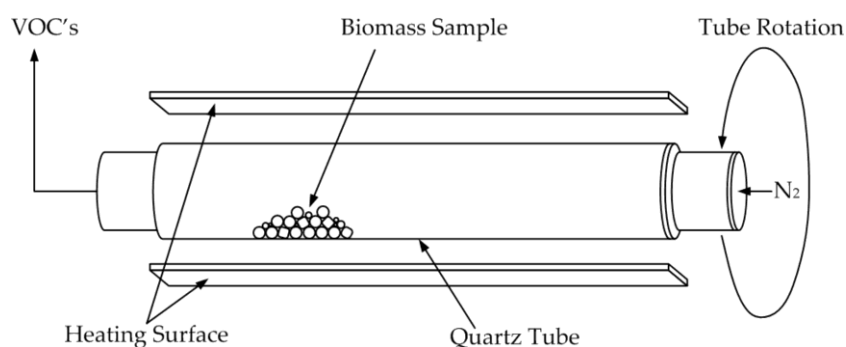
#### (iii) Rotary drum reactor

The rotary drum reactor is the most common type of reactor, which could be directly and indirectly heated and can be observed in Figure 4. The rotary drum reactor is a continuous reactor and process that can be considered a proven technology for a wide range of applications. This type of rotary drum is constructed in such a way that it can receive biomass near the inlet end and displays a discharge port near the outlet end. In the case of torrefaction, the biomass in the reactor can be heated directly or indirectly with superheated steam or exhaust gas that is produced by the combustion of volatile organic compounds (VOCs). When the process of torrefaction ends, the torrefied biomass is then discharged from one or more ports on the shell of the drum [52,53].

#### (iv) Fluidized bed torrefaction reactor

The raw biomass is placed on a grate and the hot inert gas flows from the bottom through the raw biomass bed. At a suitable inert gas velocity, the raw biomass floats and behaves like a fluid. This results in a uniform temperature distribution throughout the raw biomass bed [54].

Although there are many types of reactors, further research regarding the ideal reactor design for minimum energy use are mainly concentrated on laboratory scale reactors due to the reproducibility of these reactors to a pilot and commercial scale [29].



**Figure 4.** Diagram scheme of the laboratorial NABERTHERM rotary reactor [53].



### 3. Torrefied Biomass

#### 3.1. Properties of Torrefied Biomass

As previously mentioned, torrefaction modifies certain properties of biomass, making it more appealing than non-torrefied biomass [16]. The most significant properties are the moisture content, bulk density and energy density, grindability, particle size distribution, sphericity and specific surface area, and the heating value [16,22].

##### 3.1.1. Moisture Content

Normally, the moisture content of non-torrefied biomass ranges from 10–50%. However, since torrefaction is a process that occurs at high temperatures, including phases with specific biomass drying, the moisture content of the non-torrefied biomass is reduced to about 1–3% [22]. This is an important parameter to consider as high moisture content translates into energy loss when burning biomass [16]. Therefore, to increase energy efficiency and the quality of the final product, it is necessary to reduce its moisture content by reducing emissions during the thermo-chemical process of energy conversion [55].

Reducing the humidity of the biomass has many positive consequences in relation to its transport and storage, since, thanks to its low water content, it becomes lighter and less susceptible to rot [56].

During the torrefaction process, the hydroxyl groups present in wood are partially destroyed by dehydration, which prevents the formation of hydrogen bonds, causing the torrefied biomass to become hydrophobic [25].

##### 3.1.2. Bulk Density and Energy Density

The loss of mass in the form of solids, liquids, and gases during torrefaction of the biomass causes an increase in the porosity of the same. This results in a significant decrease in the volumetric density of the biomass, usually ranging from 180 to 350 kg/m<sup>3</sup>, depending on the initial density of the non-torrefied biomass [16]. Despite this decrease in bulk density, the energy density of the torrefied biomass increases after torrefaction ( $\pm 30\%$  increase) [25].

##### 3.1.3. Grindability

Biomass is extremely fibrous and tenacious. During torrefaction, biomass loses its toughness, mainly due to the destruction of its hemicellulose matrix and cellulose depolymerization [16], which leads to a decrease in the length of their fibers. The length of each particle also decreases without changing its diameter, which results in better grinding characteristics, handling, and greater creep during processing and transport [22].

These changes in biomass microstructure increase the mass percentages (wt.%) of the fine particles, subject to the same grinding conditions [1,57].

There is also a 90% decrease in energy consumption for the grinded torrefied biomass chips compared to non-torrefied wood chips [58].

##### 3.1.4. Particle Size Distribution, Sphericity, and Specific Surface Area

Parameters, such as particle size distribution curves, sphericity, and specific surface area (SSA), are crucial parameters in the perception of creep and behavior during the co-combustion of the torrefied biomass [16,28]. Recent studies show that torrefaction of biomass allows the formation of narrower particles, resulting in more uniform sizes, which is a characteristic similar to coal. Authors, such as Phanphanic et al. (2011), observed that the particle size distribution curve for torrefied biomass has its maximum distribution along smaller sizes as the torrefaction temperature increases [58].

As for sphericity and SSA, these are also two parameters significantly affected by torrefaction. According to Phanphanic et al., from 300 °C the sphericity and SSA values also increase [58].



### 3.1.5. Heating Value

The amount of H and O lost by the biomass during the torrefaction process is higher than the amount of C lost by it, which causes an increase in the heating value of the torrefied biomass [59]. The HV of the torrefied biomass is higher than that of the non-torrefied biomass, since there is an increase of the fixed carbon, in contrast to the output of the oxygen compounds, leaving more carbon available to be oxidized and thus to release energy [22].

## 4. Economic and Social Analysis

Due to the biomass properties which allow it to be used preferentially in relation to fossil fuels, since it is not only renewable energy but also its CO<sub>2</sub> emissions balance is neutral, it is considered to be the fourth primary source of energy used in the world [60].

As already mentioned, torrefaction is a process of improving biomass properties to form a more homogeneous product, which is densified through palletization, resulting in biomass with a higher HV and energy—Torrefied pellets (TOP's, according to ECN; or TBP's, according to [24]), which have properties very similar to those of coal [61]. In this way, torrefied biomass has a wide range of potential uses in industries where coal is typically used as an energy source [62].

The increasing interest in biomass and, consequently, its demand, causes an increase in the price of most biomass fuels for conversion into thermal energy [36].

Several studies suggest that biomass plantations in developing countries can contribute, in the long term, to increased biomass production. However, other authors suggest that this contribution of biomass is minimal [44].

In any case, these plantations are important and, therefore, it is necessary to consider factors, such as the availability of soil and yield of biomass production among other parameters, such as the climate and types of soil [63].

Despite the potential of biomass to replace fossil fuels, there is a risk that its planting will affect ecosystems by creating negative impacts on the quality of water and soil and affecting food chains [64]. Another potential consequence of biomass production is its overproduction, which leads to deforestation and a consequent decrease in biodiversity [65].

Radics et al. concluded that the profitability of making torrefied pellets essentially depends on sale prices and feedstock costs. However, the costs associated with a scale-up and long-term operations are still very uncertain [66]. This is one of the reasons why laboratory scale reactors pose such an important role in developing torrefaction protocols.

## 5. Analysis of the Research Literature

Torrefaction is a slow and low temperature pyrolysis process that is not very different from the one used in charcoal production cells, which were used as a reducing agent in the earlier stages of metallurgical processes at the beginning of the industrial revolution. However, the development of the torrefaction process only began with the production of coffee in the late nineteenth century, as documented in the first patents of Thiel (1897) [67] and Offrion (1900) [68]. Other patents in the area of torrefaction were patented in the following years and can be seen in Table 2.

**Table 2.** Other patents in the area of torrefaction and their respective period of patenting.

Period of Time	Number of Patents
1922–1925	3
1930–1932	3
1939–1952	10

Some research on torrefaction, still in the 1930s, was devoted to the production of gaseous fuels. During the first half and the middle of the twentieth century, only a few works sporadically appeared

that were dedicated to the torrefaction of biomass for energy. However, more information and fundamental data on heat treatments of lignocellulosic materials can be found from this period, mainly on high temperature drying, dry distillation, thermal degradation, pyrolysis, thermal stabilization, and preservation of wood.

### 5.1. Research Focused on Torrefaction

The development of modern works in the area of torrefaction can be divided into the pioneering French publications documented by *ARMINES Assoc pour Recherche et Dev des Methodes et Process Ind* [69] and Bourgois et al. [70,71], from 1981 to 1989, and the recent and extensive efforts of a large number of groups initiated by the work of scientists and engineers at the Eindhoven University of Technology and the Dutch Center for Energy (ECN) [72]. In the late 1980s, initial research implemented in France resulted in a specialized unit in France, where torrefaction was utilized to create a reducing agent for the metallurgical industry. The unit was built by the Pechiney enterprise and operated for a few years until it was dismantled for economic reasons. It must be mentioned and acknowledged that other scientific research was carried out during this period, in parallel with the French and Dutch works [73].

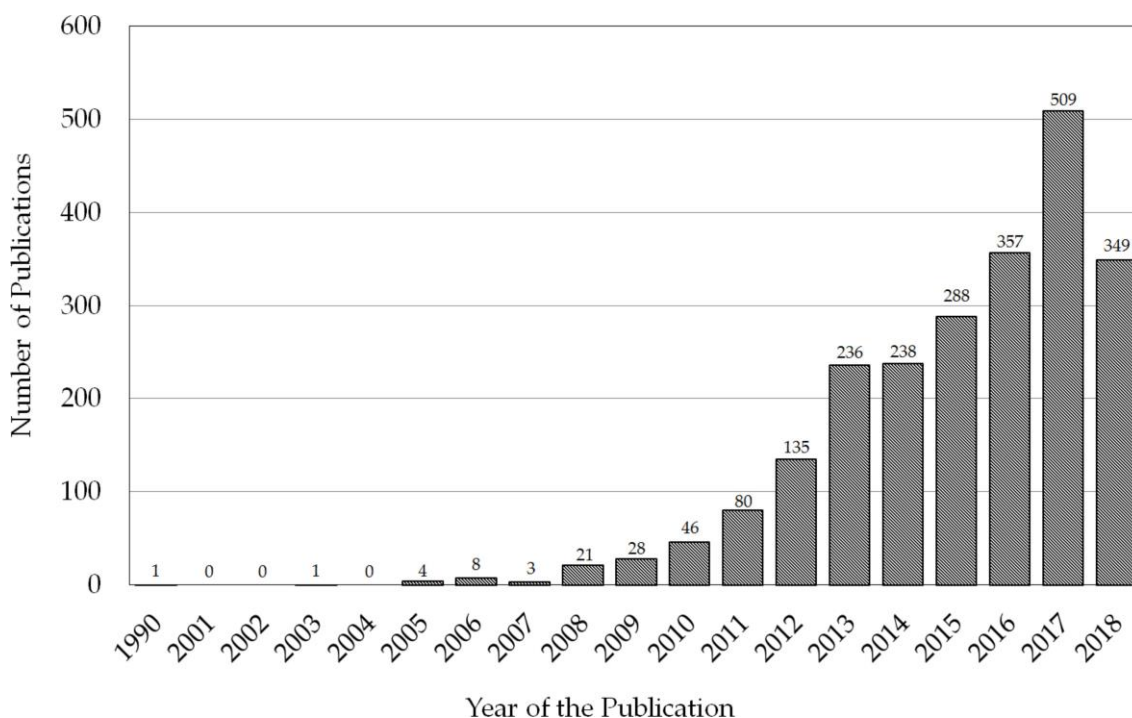
The torrefaction of biomass has been attracting a considerable amount of attention in the research community in the last few years [27,74–78]. Thus, the authors proceeded to the quantification of this interest. By examining all publications that mention biomass torrefaction for this study the authors sought to gather the current research. The aim of the analysis made in this study was to highlight further advances in the use of torrefaction. In this review, journals, conference proceedings, and book chapters were all considered to make this study as broad as possible. In the case of this study, the most significant databases were utilized in search of related papers. The databases used for this search are: Elsevier, Springer, MDPI, IEEE Xplore, Taylor & Francis, Wiley, Emerald Insight, Nature, and Inderscience Online. These databases were chosen as they comprise almost all the publications on this subject.

After compiling and categorizing all found publications, more than a few conclusions can be reached. The first finding is that 2304 publications were found in the above mentioned databases. The second finding is that the majority of the publications concerning the torrefaction of biomass have been published relatively recently, as can be seen in Figure 5. Also, by observing this figure, it is possible to deduce that the number of publications has been increasing almost exponentially and academic interest in this topic has been steadily growing. In Figure 6, the distribution of publication by database can be seen. By carefully observing Figure 6 it can be concluded that the majority of biomass torrefaction publications can be found in the Elsevier database.

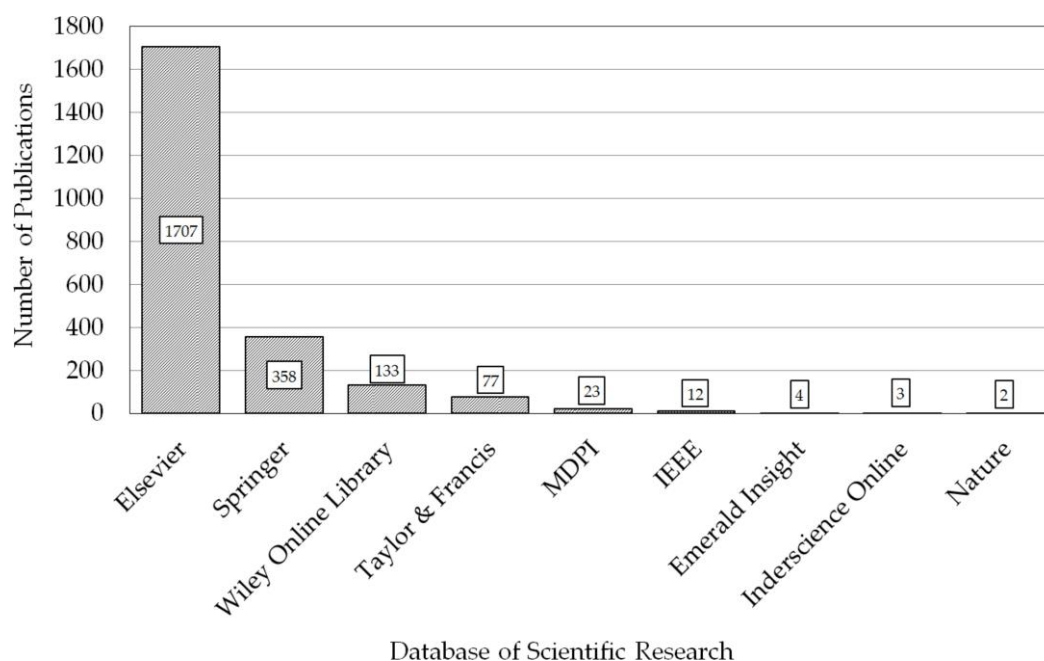
### 5.2. Future Perspectives and Research Developments

The increasing interest of the industry in the use of fuels also causes an increase in the studies that involve this subject to improve the production of biomass while reducing the costs of this process [25].

As previously mentioned, torrefaction parameters affect the final properties of biomass, thus, studies are required that investigate such parameters to find the best set to obtain an ideal torrefied biomass sample [16,22].



**Figure 5.** The year of publication of all the publications concerning the torrefaction of biomass.



**Figure 6.** The number of biomass torrefaction publications per database.

To investigate the influence of temperature and residence time on the final biomass quality, Grigante et al. analyzed the effect of different temperature pathways versus time to obtain mass yield rate values for samples of pine biomass. The results allowed the conclusion that, regardless of the route used, for the same temperature and time values, the TYR is the same. These parameters affected, to a large extent, the final results of the TYR, however, considering the low temperature range chosen, the temperature oscillation did not provoke oscillations in the final biomass energy parameters [79]. Chen et al. studied cellulose, lignin, and hemicellulose at a range of torrefaction temperatures based on

the properties of their three-phase products, and a substantial difference in torrefaction characteristics was found due to their different molecular structures [75]. In [77], the characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating was studied and the conclusions indicated that microwave torrefaction is more efficient for biomass upgrading and densification than conventional torrefaction.

Little attention has been directed to the definition of a numerical representation of the quality of biomass torrefaction. In addition to not having a complex database for biomass torrefaction, there is also an index that quantifies the torrefaction degree and shows the effect of the type of biomass used, as well as the effect of torrefaction parameters [80]. Almeida et al. noticed a linear relationship between mass loss and energy yield and carbon fixation of torrefied biomass for a range of temperatures [81]. Li et al. observed a linear relationship between mass yield and energy yield, whereas Peng et al. used the mass loss as an indicator of the torrefaction state and developed a linear relationship between energy density and mass loss [54,82]. However, these parameters would have to be measured separate from the torrefaction process. Thus, Basu et al. attempted to develop a quantitative parameter to measure the degree of torrefaction by specifically targeting its goal for the energy industry. Three torrefaction regimes were then defined: Mild, medium, and severe, according to the temperatures used and the torrefaction rates obtained [80]. In [78], different kinetic, volatile release, and solid composition models were analyzed through numerical simulations and optimized different biomass.

Hence, torrefaction is a technique that exploits biomass characteristics to the maximum extent and it is important to consider efficient conversion techniques. With increasing knowledge about the torrefaction of plants, such as bamboo or sugar cane, it is necessary to make the most of the properties of these plants, since they have high growth rates, low ash formation, low alkaline index, and low heating rates. Therefore, Rousset et al. tested different properties of torrefied bamboo, comparing them with the properties of other solid fuels. The results allowed the conclusion that this type of biomass has much improved energy properties after its torrefaction [83]. The torrefaction of many different plant volatile organic compounds are starting to attract the attention of the research community. Poudel et al. conducted a comparative study of the torrefaction of empty fruit bunches and palm kernel shell performed in a horizontal tubular reactor at a temperature ranging from 150 to 600 °C [84]. They concluded that 290–320 °C is the required temperature range for optimum torrefaction of empty fruit bunches and 300–320 °C is the optimum range for palm kernel shell. In [85], the energy densification of sugarcane bagasse through torrefaction under minimized oxidative atmosphere was studied. The results indicated that torrefaction improved several fuel characteristics, making the sugarcane bagasse suitable for both domestic and industrial applications. Other possibilities of torrefaction have been applied and studied, such as for microalgae [86], Black Lilac (*Sambucus nigra* L.) [87], *Prosopis juliflora* [88], corncob [89], almond and walnut shells [90], bamboo sawdust [91], rice husk [92], and cotton stalk [93], among many others [94].

Brachi et al. have studied an innovative torrefaction process based on fluidized bed technology at various temperatures and with different residence times, using tomato peels as the raw material. This shows that it is possible to take advantage of low quality raw materials and, through torrefaction, improve them, thus, reducing the costs of obtaining raw material. The results of this study showed that it is possible to increase the energetic quality of the starting material by maintaining its TYR. This study also showed that this technology has numerous possibilities for its use in torrefaction when it comes to non-wood raw materials, allowing a uniform and consistent quality of the final torrefied products [95].

Álvarez et al. addressed the non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties in which both the hydrophobicity and the fixed carbon were increased [76]. Chen et al. researched the effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust through pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and concluded that the contents of oxy-compounds, such as acids and aldehydes, decreased with rising torrefaction temperature [74]. Finally, in [86], the effects of torrefaction on physical properties, chemical composition, and reactivity of microalgae were studied. For the development of an ideal torrefaction protocol, Rodrigues et al. analyzed the effects of

torrefaction undergoing normal conditions of temperature (265 °C) and residence time (15 min) in an N atmosphere and during a total 1 h 45 min heating period on a set of sixteen woody biomasses provenient from poplar short rotation coppice (SRC) and other Portuguese roundwoods [53].

### 5.3. The Current State of the Built Production Units

Of the more than 60 announced torrefaction initiatives and the 15 large-scale units scheduled to start by 2011, very few were built and hardly ever achieved a steady total industrial production and commercial status. The assumptions and expectations for the start-up were initially very high. Most equipment suppliers tend to overstate their capabilities and underestimate the time and effort required. Technological entrepreneurs with limited biomass experience have also encountered difficulties in the face of simple challenges, such as food, transport, storage, and quality of raw materials. Another issue is the relatively high total costs. “Drying and re-drying a little more”, seems very simple, and attracted a huge group of serious entrepreneurs, but also the so-called “fortune hunters”. However, torrefaction is a more complex process than initially anticipated.

Torrefaction must be conducted intelligently, with controlled costs, and is entirely directed towards the progress and success of the marketing. There are currently a number of challenges in systems and processes that require careful research and development (R&D) and intelligent solutions, such as: Processing and control of the atmosphere; gas production for inertization; heat transfer; control and moderation of exothermic reactions; cooling of products; behavior of the torrefaction gases, their deposition, and use; integration of systems and processes; energy optimization and exergetics; densification; and the optimization of the entire process supply chain. Perhaps, the most important part is the diagnosis and control of the process. Due to the close relationship between temperature and residence time with the product quality and standardization, careful control of these process variables is critical.

The material produced should be completely homogeneous, with respect to the degree of torrefaction, and preferably dark brown (not over-torrefied), to allow sufficient yield and to facilitate densification. There are few initiatives that are paving the way for the torrefaction industry. There are currently five industrial torrefaction units constructed and functioning in Europe [33] and at least eight units of torrefaction are planned and ready to begin functioning in the near future. These torrefaction industrial units are presented in Table 3.

**Table 3.** Torrefaction industrial units planned to begin operation in the near future.

Name of the Facility	Country	Capacity of Production in Tons Per Year
Biolake	The Netherlands	9000
Thermya	Spain	20,000
ECN/Andritz	The Netherlands	8–16,000
Fox Coal	The Netherlands	35,000
EBES/Andritz	Austria	8000
Bio Endev	Sweden	16,000
Rotawave	USA	100,000
Advanced Fuel Solutions	Portugal	96,000

## 6. Conclusions

The potential of biomass as a replacement to fossil fuels leads to a number of issues, such as the increase in their price and environmental consequences due to their excessive harvesting and plantation. This leads to an increase of studies that address this topic to improve the production of biomass while reducing its cost. The torrefaction of biomass has proved to be an ideal process for improving the biomass characteristics as this energy source has proved to be a good alternative to the use of fossil fuels.



Nowadays, the torrefaction of biomass is still an experimental technology, but due to the characteristics of the resulting products, it seems to be a promising technology that generates the curiosity and interest of the sector's investors. From this perspective, the potential development of biomass thermal conversion technologies, such as torrefaction and/or carbonization, is considered promising regarding the utilization of new forms of biomass, namely, the less environmentally friendly, more abundant, and faster growing forms, as is the case of shrub plants.

The main goal of this article was to present fresh information regarding the conventional torrefaction process, as well as to analyze the literature and study the innovative techniques that have been in development for the improvement of torrefied biomass qualities. The results show that the publications regarding this topic have been strongly increasing, which suggests a strong academic and industrial interest for this subject in the last few years. Several of these studies were analyzed and the future perspectives and research developments were consequently addressed.

However, some effects are less positive, since there is a risk that the widespread consumption of biomass could affect various ecosystems by creating negative impacts on the quality of water and soil and affecting food chains. Another potential consequence of biomass production is its overproduction, which leads to deforestation and a consequent decrease in biodiversity. These less positive aspects were also addressed.

**Author Contributions:** J.M.C.R. performed parts of the literature review. R.G. handled the writing and editing of the manuscript and contributed with parts of the literature review. J.C.d.O.M. and L.J.R.N. supervised, revised and corrected the manuscript.

**Acknowledgments:** The present work was supported by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), under the project UID/EMS/00151/2013 C-MAST, with reference POCI-01-0145-FEDER-007718. This research was also funded by the following project: Centro-01-0145-FEDER-000017-EMaDeS-Energy, Materials and Sustainable Development, co-financed by the Portugal 2020 Program (PT 2020), comprised by the Regional Operational Program of the Center (CENTRO 2020) and the European Union through the European Regional Development Fund (ERDF).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Chen, W.H.; Kuo, P.C. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. *Energy* **2011**, *36*, 803–811. [\[CrossRef\]](#)
2. Van der Stelt, M.J.C.; Gerhauser, H.; Kiel, J.H.A.; Ptasiński, K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 3748–3762. [\[CrossRef\]](#)
3. Vassilev, S.V.; Vassileva, C.G.; Vassilev, V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel* **2015**, *158*, 330–350. [\[CrossRef\]](#)
4. Elizondo, A.; Pérez-Cirera, V.; Strapasson, A.; Fernández, J.C.; Cruz-Cano, D. Mexico's low carbon futures: An integrated assessment for energy planning and climate change mitigation by 2050. *Futures* **2017**, *93*, 14–26. [\[CrossRef\]](#)
5. Meeus, L.; Azevedo, I.; Marcantonini, C.; Glachant, J.-M.; Hafner, M. EU 2050 Low-Carbon Energy Future: Visions and Strategies. *Electr. J.* **2012**, *25*, 57–63. [\[CrossRef\]](#)
6. Saidur, R.; Abdelaziz, E.A.; Demirbas, A.; Hossain, M.S.; Mekhilef, S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 2262–2289. [\[CrossRef\]](#)
7. Fragkos, P.; Tasios, N.; Paroussos, L.; Capros, P.; Tsani, S. Energy system impacts and policy implications of the European Intended Nationally Determined Contribution and low-carbon pathway to 2050. *Energy Policy* **2017**, *100*, 216–226. [\[CrossRef\]](#)
8. Corradini, M.; Costantini, V.; Markandya, A.; Pagliarunga, E.; Sforza, G. A dynamic assessment of instrument interaction and timing alternatives in the EU low-carbon policy mix design. *Energy Policy* **2018**, *120*, 73–84. [\[CrossRef\]](#)
9. Schanes, K.; Jäger, J.; Drummond, P. Three Scenario Narratives for a Resource-Efficient and Low-Carbon Europe in 2050. *Ecol. Econ.* **2018**. [\[CrossRef\]](#)
10. Schirone, L.; Pellitteri, F. Energy Policies and Sustainable Management of Energy Sources. *Sustainability* **2017**, *9*, 2321. [\[CrossRef\]](#)

11. Bollino, C.A.; Asdrubali, F.; Polinori, P.; Bigerna, S.; Micheli, S.; Guattari, C.; Rotili, A. A Note on Medium- and Long-Term Global Energy Prospects and Scenarios. *Sustainability* **2017**, *9*, 833. [\[CrossRef\]](#)
12. Sung, B.; Park, S.-D. Who Drives the Transition to a Renewable-Energy Economy? Multi-Actor Perspective on Social Innovation. *Sustainability* **2018**, *10*, 448. [\[CrossRef\]](#)
13. Ntanos, S.; Kyriakopoulos, G.; Chalikias, M.; Arabatzis, G.; Skordoulis, M. Public Perceptions and Willingness to Pay for Renewable Energy: A Case Study from Greece. *Sustainability* **2018**, *10*, 687. [\[CrossRef\]](#)
14. Jiang, Y.; van der Werf, E.; van Ierland, E.C.; Keesman, K.J. The potential role of waste biomass in the future urban electricity system. *Biomass Bioenergy* **2017**, *107*, 182–190. [\[CrossRef\]](#)
15. Muench, S. Greenhouse gas mitigation potential of electricity from biomass. *J. Clean. Prod.* **2015**, *103*, 483–490. [\[CrossRef\]](#)
16. Chen, W.; Peng, J.; Bi, X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *44*, 847–866. [\[CrossRef\]](#)
17. Andreoli Bonazzi, F.; Cividino, S.R.S.; Zamboni, I.; Mosconi, E.M.; Poponi, S. Building Energy Opportunity with a Supply Chain Based on the Local Fuel-Producing Capacity. *Sustainability* **2018**, *10*, 2140. [\[CrossRef\]](#)
18. Dietrich, R.-U.; Albrecht, F.G.; Maier, S.; König, D.H.; Estelmann, S.; Adelung, S.; Bealu, Z.; Seitz, A. Cost calculations for three different approaches of biofuel production using biomass, electricity and CO<sub>2</sub>. *Biomass Bioenergy* **2018**, *111*, 165–173. [\[CrossRef\]](#)
19. Proskurina, S.; Heinimö, J.; Schipfer, F.; Vakkilainen, E. Biomass for industrial applications: The role of torrefaction. *Renew. Energy* **2017**, *111*, 265–274. [\[CrossRef\]](#)
20. Lu, K.M.; Lee, W.J.; Chen, W.H.; Liu, S.H.; Lin, T.C. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres. *Bioresour. Technol.* **2012**, *123*, 98–105. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
21. Joshi, Y.; De Vries, H.; Woudstra, T.; De Jong, W. Torrefaction: Unit operation modelling and process simulation. *Appl. Therm. Eng.* **2015**, *74*, 83–88. [\[CrossRef\]](#)
22. Shankar Tumuluru, J.; Sokhansanj, S.; Hess, J.R.; Wright, C.T.; Boardman, R.D. REVIEW: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Ind. Biotechnol.* **2011**, *7*, 384–401. [\[CrossRef\]](#)
23. Singh, R.; Krishna, B.B.; Kumar, J.; Bhaskar, T. Opportunities for utilization of non-conventional energy sources for biomass pretreatment. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 398–407. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
24. Nunes, L.J.R.; Matias, J.C.O.; Catalão, J.P.S. A review on torrefied biomass pellets as a sustainable alternative to coal in power generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *40*, 153–160. [\[CrossRef\]](#)
25. Bergman, P.C.A.; Kiel, J.H.A. Torrefaction for Biomass Upgrading. In Proceedings of the 14th European Biomass Conference, Paris, France, 17–21 October 2005; pp. 17–21.
26. Chen, Q.; Zhou, J.S.; Liu, B.J.; Mei, Q.F.; Luo, Z.Y. Influence of torrefaction pretreatment on biomass gasification technology. *Chin. Sci. Bull.* **2011**, *56*, 1449–1456. [\[CrossRef\]](#)
27. Xin, S.; Mi, T.; Liu, X.; Huang, F. Effect of torrefaction on the pyrolysis characteristics of high moisture herbaceous residues. *Energy* **2018**, *152*, 586–593. [\[CrossRef\]](#)
28. Acharya, B.; Sule, I.; Dutta, A. A review on advances of torrefaction technologies for biomass processing. *Biomass Convers. Biorefinery* **2012**, *2*, 349–369. [\[CrossRef\]](#)
29. Dhungana, A.; Basu, P.; Dutta, A. Effects of Reactor Design on the Torrefaction of Biomass. *J. Energy Resour. Technol.* **2012**, *134*, 41801. [\[CrossRef\]](#)
30. Tran, K.Q.; Luo, X.; Seisenbaeva, G.; Jirjis, R. Stump torrefaction for bioenergy application. *Appl. Energy* **2013**, *112*, 539–546. [\[CrossRef\]](#)
31. Basu, P. Chapter 4—Torrefaction. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 3rd ed.; Basu, P., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2018; pp. 93–154, ISBN 978-0-12-812992-0.
32. Da Silva, C.M.S.; Carneiro, A.D.C.O.; Vital, B.R.; Figueiró, C.G.; de Freitas Fialho, L.; de Magalhães, M.A.; Carvalho, A.G.; Cândido, W.L. Biomass torrefaction for energy purposes—Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2426–2432. [\[CrossRef\]](#)
33. Nunes, L.J.; Matias, J.C.O.; Catalão, J.P.S. *Torrefaction of Biomass for Energy Applications: From Fundamentals to Industrial Scale*, 1st ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2017; ISBN 978-0-12-809462-4.
34. Chew, J.J.; Doshi, V. Recent advances in biomass pretreatment—Torrefaction fundamentals and technology. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4212–4222. [\[CrossRef\]](#)

35. Singh, K.; Zondlo, J. Characterization of fuel properties for coal and torrefied biomass mixtures. *J. Energy Inst.* **2017**, *90*, 505–512. [CrossRef]
36. García, R.; Pizarro, C.; Lavín, A.G.; Bueno, J.L. Biomass sources for thermal conversion. Techno-economical overview. *Fuel* **2017**, *195*, 182–189. [CrossRef]
37. Acharya, B.; Dutta, A.; Minaret, J. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2015**, *12*, 26–37. [CrossRef]
38. Bergman, P.C.A.; Boersma, A.R.; Zwart, R.W.R.; Kiel, J.H.A. *Torrefaction for Biomass Co-Firing in Existing Coal-Fired Power Stations*; Report No. ECNC05013; Energy Research Centre of The Netherlands (ECN): Petten, The Netherlands, 2005; p. 71.
39. Isa, K.M.; Daud, S.; Hamidin, N.; Ismail, K.; Saad, S.A.; Kasim, F.H. Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology (RSM). *Ind. Crops Prod.* **2011**, *33*, 481–487. [CrossRef]
40. Esteves, B.; Marques, A.V.; Domingos, I.; Pereira, H. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Sci. Technol.* **2007**, *41*, 193–207. [CrossRef]
41. Lipinsky, E.S.; Arcate, J.R.; Reed, T.B. Enhanced wood fuels via torrefaction. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* **2002**, *47*, 408–409.
42. Prins, M.J.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *77*, 28–34. [CrossRef]
43. Prins, M.J.; Ptasiński, K.J.; Janssen, F.J.J.G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *77*, 35–40. [CrossRef]
44. Nunes, L.J.; Matias, J.C.; Catalão, J.P. *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*, 1st Edition. Available online: <https://www.elsevier.com/books/torrefaction-of-biomass-for-energy-applications/nunes/978-0-12-809462-4> (accessed on 4 July 2018).
45. Strezov, V.; Evans, T.J.; Hayman, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8394–8399. [CrossRef] [PubMed]
46. Kumar, G.; Panda, A.K.; Singh, R. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *J. Fuel Chem. Technol.* **2010**, *38*, 162–167. [CrossRef]
47. Medic, D.; Darr, M.; Shah, A.; Potter, B.; Zimmerman, J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel* **2012**, *91*, 147–154. [CrossRef]
48. Neves, D.; Thunman, H.; Matos, A.; Tarelho, L.; Gómez-Barea, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37*, 611–630. [CrossRef]
49. Rousset, P.; Aguiar, C.; Volle, G.; Anacleto, J.; De Souza, M. Torrefaction of Babassu: A potential utilization pathway. *BioResources* **2013**, *8*, 358–370. [CrossRef]
50. Pecha, B.; Garcia-Perez, M. *Bioenergy*; Elsevier: New York, NY, USA, 2015; ISBN 978-0-12-407909-0.
51. Wang, M.J.; Huang, Y.F.; Chiueh, P.T.; Kuan, W.H.; Lo, S.L. Microwave-induced torrefaction of rice husk and sugarcane residues. *Energy* **2012**, *37*, 177–184. [CrossRef]
52. Thorn, M.; Bennett, A.; Griend, S.V. Rotary Torrefaction Reactor. U.S. Patent 9150790B2, 3 November 2011.
53. Rodrigues, A.; Loureiro, L.; Nunes, L.J.R. Torrefaction of woody biomasses from poplar SRC and Portuguese roundwood: Properties of torrefied products. *Biomass Bioenergy* **2018**, *108*, 55–65. [CrossRef]
54. Li, H.; Liu, X.; Legros, R.; Bi, X.T.; Lim, C.J.; Sokhansanj, S. Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor. *Bioresour. Technol.* **2012**, *103*, 453–458. [CrossRef] [PubMed]
55. Narayanasamy, L.; Murugesan, T. Degradation of Alizarin Yellow R using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Advanced Oxidation Process. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *33*, 482–489.
56. Pang, S.; Mujumdar, A.S. Drying of woody biomass for bioenergy: Drying technologies and optimization for an integrated bioenergy plant. *Dry. Technol.* **2010**, *28*, 690–701. [CrossRef]
57. Arias, B.; Pevida, C.; Feroso, J.; Plaza, M.G.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 169–175. [CrossRef]
58. Phanphanich, M.; Mani, S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 1246–1253. [CrossRef] [PubMed]
59. Uslu, A.; Faaij, A.P.C.; Bergman, P.C.A. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy* **2008**, *33*, 1206–1223. [CrossRef]



60. Shen, D.K.; Gu, S.; Luo, K.H.; Bridgwater, A.V.; Fang, M.X. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel* **2009**, *88*, 1024–1030. [CrossRef]
61. Batidzirai, B.; Mignot, A.P.R.; Schakel, W.B.; Junginger, H.M.; Faaij, A.P.C. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. *Energy* **2013**, *62*, 196–214. [CrossRef]
62. Agar, D.; Wihersaari, M. Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources—Key properties for its use in co-firing with fossil coal—Their status. *Biomass Bioenergy* **2012**, *44*, 107–111. [CrossRef]
63. De Siqueira Ferreira, S.; Nishiyama, M.Y.; Paterson, A.H.; Souza, G.M. Biofuel and energy crops: High-yield Saccharinae take center stage in the post-genomics era. *Genome Biol.* **2013**, *14*. [CrossRef] [PubMed]
64. Mola-Yudego, B.; Dimitriou, I.; Gonzalez-Garcia, S.; Gritten, D.; Aronsson, P.A. A conceptual framework for the introduction of energy crops. *Renew. Energy* **2014**, *72*, 29–38. [CrossRef]
65. Milbrandt, A.R.; Heimiller, D.M.; Perry, A.D.; Field, C.B. Renewable energy potential on marginal lands in the United States. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *29*, 473–481. [CrossRef]
66. Radics, R.I.; Gonzalez, R.; Bilek, E.M.; Kelley, S.S. Systematic review of torrefied wood economics. *BioResources* **2017**, *12*, 6868–6884. [CrossRef]
67. Thiel, F.C. New or Improved Roaster or Torrefier for Coffee and other Vegetable Substances. 1898. Available online: <https://patents.google.com/patent/GB189710658A/en?q=New&q=Improved&q=Roaster&q=Torrefier&q=Coffee&q=Vegetable&q=Substances&oq=New+or+Improved+Roaster+or+Torrefier+for+Coffee+and+other+Vegetable+Substances> (accessed on 4 July 2018).
68. Offrion, V.F.O. Improvements in the Process of and Apparatus for Rationally and Continuously Treating or Torrefying Coffee. 1900. Available online: <https://patents.google.com/patent/US20150068113A1/en?q=Improvements&q=Process&q=Apparatus&q=Rationally&q=Continuously&q=Treating&q=Torrefying&q=Coffee&oq=Improvements+in+the+Process+of+and+Apparatus+for+Rationally+and+Continuously+Treating+or+Torrefying+Coffee> (accessed on 4 July 2018).
69. Schwob, Y. Fuel Pellets or Briquettes of High Heating Value mfd. from Wood—By Baking Dry, Grinding, opt. Adding oil, and Pressing. 1983. Available online: <https://patents.google.com/patent/FR2525231A1/en?q=Fuel+Pellets&q=Briquettes&q=High&q=Heating&q=Value&q=mfd.&q=Wood&oq=Fuel+Pellets+or+Briquettes+of+High+Heating+Value+mfd.+from+Wood> (accessed on 4 July 2018).
70. Bourgeois, J.P.; Doat, J. Torrefied Wood from Temperate and Tropical Species. Advantages and Prospects. In *Bioenergy 84. Proceedings of Conference 15–21 June 1984, Goteborg, Sweden. Volume III. Biomass Conversion*; Elsevier: New York, NY, USA, 1984; pp. 153–159.
71. Bourgeois, J.; Guyonnet, R. Characterization and analysis of torrefied wood. *Wood Sci. Technol.* **1988**, *22*, 143–155. [CrossRef]
72. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN). Available online: <http://www.aebiom.org/jwdmembers/energieonderzoek-centrum-nederland-ecn/> (accessed on 4 July 2018).
73. Pentananunt, R.; Rahman, A.N.M.M.; Bhattacharya, S.C. Upgrading of biomass by means of torrefaction. *Energy* **1990**, *15*, 1175–1179. [CrossRef]
74. Chen, W.-H.; Wang, C.-W.; Kumar, G.; Rousset, P.; Hsieh, T.-H. Effect of torrefaction pretreatment on the pyrolysis of rubber wood sawdust analyzed by Py-GC/MS. *Bioresour. Technol.* **2018**, *259*, 469–473. [CrossRef] [PubMed]
75. Chen, D.; Gao, A.; Cen, K.; Zhang, J.; Cao, X.; Ma, Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Convers. Manag.* **2018**, *169*, 228–237. [CrossRef]
76. Álvarez, A.; Nogueiro, D.; Pizarro, C.; Matos, M.; Bueno, J.L. Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. *Energy* **2018**, *158*, 1–8. [CrossRef]
77. Ho, S.-H.; Zhang, C.; Chen, W.-H.; Shen, Y.; Chang, J.-S. Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. *Bioresour. Technol.* **2018**, *264*, 7–16. [CrossRef] [PubMed]
78. Gul, S.; Ramzan, N.; Hanif, M.A.; Bano, S. Kinetic, volatile release modeling and optimization of torrefaction. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *128*, 44–53. [CrossRef]
79. Grigante, M.; Antolini, D. Experimental results of mass and energy yield referred to different torrefaction pathways. *Waste Biomass Valorization* **2014**, *5*, 11–17. [CrossRef]
80. Basu, P.; Kulshreshtha, A.; Acharya, B. An Index for Quantifying the Degree of Torrefaction. *BioResources* **2017**, *12*, 1749–1766. [CrossRef]

81. Almeida, G.; Brito, J.O.; Perré, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 9778–9784. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
82. Peng, J.H.; Bi, X.T.; Sokhansanj, S.; Lim, C.J. Torrefaction and densification of different species of softwood residues. *Fuel* **2013**, *111*, 411–421. [[CrossRef](#)]
83. Rousset, P.; Aguiar, C.; Labbé, N.; Commandré, J.M. Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 8225–8231. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
84. Poudel, J.; Ohm, T.-I.; Gu, J.H.; Shin, M.C.; Oh, S.C. Comparative study of torrefaction of empty fruit bunches and palm kernel shell. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2017**, *19*, 917–927. [[CrossRef](#)]
85. Conag, A.T.; Villahermosa, J.E.R.; Cabatingan, L.K.; Go, A.W. Energy densification of sugarcane bagasse through torrefaction under minimized oxidative atmosphere. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5411–5419. [[CrossRef](#)]
86. Phusunti, N.; Phetwarotai, W.; Tekasakul, S. Effects of torrefaction on physical properties, chemical composition and reactivity of microalgae. *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 503–510. [[CrossRef](#)]
87. Butlewski, K.; Golimowski, W.; Gracz, W.; Marcinkowski, D.; Waliński, M.; Podleski, J. Torrefaction of the Black Lilac (*Sambucus nigra* L.) as an Example of Biocoal Production from Garden Maintenance Waste. In *Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation*; Springer Proceedings in Energy; Springer: Cham, Switzerland, 2018; pp. 345–356, ISBN 978-3-31-972370-9.
88. Natarajan, P.; Suriapparao, D.V.; Vinu, R. Microwave torrefaction of *Prosopis juliflora*: Experimental and modeling study. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *172*, 86–96. [[CrossRef](#)]
89. Li, S.-X.; Chen, C.-Z.; Li, M.-F.; Xiao, X. Torrefaction of corncob to produce charcoal under nitrogen and carbon dioxide atmospheres. *Bioresour. Technol.* **2018**, *249*, 348–353. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
90. Chiou, B.-S.; Cao, T.; Valenzuela-Medina, D.; Bilbao-Sainz, C.; Avena-Bustillos, R.J.; Milczarek, R.R.; Du, W.-X.; Glenn, G.M.; Orts, W.J. Torrefaction kinetics of almond and walnut shells. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, *131*, 3065–3075. [[CrossRef](#)]
91. Zhang, S.; Su, Y.; Xu, D.; Zhu, S.; Zhang, H.; Liu, X. Assessment of hydrothermal carbonization and coupling washing with torrefaction of bamboo sawdust for biofuels production. *Bioresour. Technol.* **2018**, *258*, 111–118. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
92. Zhang, S.; Su, Y.; Ding, K.; Zhu, S.; Zhang, H.; Liu, X.; Xiong, Y. Effect of inorganic species on torrefaction process and product properties of rice husk. *Bioresour. Technol.* **2018**, *265*, 450–455. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
93. Zeng, K.; Yang, Q.; Zhang, Y.; Mei, Y.; Wang, X.; Yang, H.; Shao, J.; Li, J.; Chen, H. Influence of torrefaction with Mg-based additives on the pyrolysis of cotton stalk. *Bioresour. Technol.* **2018**, *261*, 62–69. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
94. Christoforou, E.A.; Fokaides, P.A. Recent Advancements in Torrefaction of Solid Biomass. *Curr. Sustain. Energy Rep.* **2018**, *5*, 163–171. [[CrossRef](#)]
95. Brachi, P.; Miccio, F.; Miccio, M.; Ruoppolo, G. Torrefaction of Tomato Peel Residues in a Fluidized Bed of Inert Particles and a Fixed-Bed Reactor. *Energy Fuels* **2016**, *30*, 4858–4868. [[CrossRef](#)]



